

Proyecto Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas
Bimetálicas, Au-Co, para la preparación de
catalizadores activos en procesos de interés
medioambiental.

Autor: Rafael Conde Rueda

Tutores: Fátima Ternero Fernández

Juan Pedro Holgado Vázquez

Sevilla, 2020



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería Química

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Bimetálicas, Au-Co, para la preparación de catalizadores activos en procesos de interés medioambiental.

Autor:

Rafael Conde Rueda

Tutores:

Fátima Ternero Fernández

Profesora Sustituta Interina

Juan Pedro Holgado Vázquez

Científico Titular del CSIC

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Proyecto Fin de Grado: Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Bimetálicas, Au-Co, para la preparación de catalizadores activos en procesos de interés medioambiental.

Autor: Rafael Conde Rueda

Tutores: Fátima Ternero Fernández
Juan Pedro Holgado Vázquez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

A mi abuela Isabel

Agradecimientos

A mi familia, por apoyarme en todo momento, hacerme ver que el esfuerzo tiene su recompensa, y por estar a mi lado en los malos momentos que me han acompañado en esta larga carrera que, a veces, no parecía tener fin.

A mis amigos, compañeros de clase y esas personas, para mí especiales, que me han dado su apoyo y su alegría siempre, haciendo que los momentos duros y difíciles fueran mejores, por que en las buenas es fácil estar.

Por último, agradecer a Fátima y Juan Pedro, mis tutores, por todo lo que me han ayudado.

Resumen

En el presente trabajo se han sintetizado y caracterizado nanopartículas bimetálicas de Au-Co cuyo objetivo ha sido la preparación de catalizadores activos en procesos de interés medioambiental.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio bibliográfico exhaustivo sobre el tema a tratar para llegar a tener un amplio conocimiento de las técnicas de síntesis de nanopartículas metálicas, así como conocer el procedimiento llevado a cabo en dichas síntesis para así, lograr conseguir los objetivos buscados en este proyecto.

En este trabajo, para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas se ha utilizado el método de reducción química de una sal metálica, obteniéndose una solución coloidal de dichas nanopartículas (NPs). El método de síntesis de nanopartículas empleado ha permitido un control no sólo del tamaño, sino también de la forma y composición de estas partículas (monometálicas, bimetálicas o con estructura core-shell). Esto supone una clara ventaja frente a otros métodos de síntesis de NPs, tanto químicos como físicos.

Tras la realización de las diferentes síntesis de las nanopartículas, estas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas de caracterización con el fin de elegir las condiciones, reactivos y proporción de estos en la síntesis para obtener el tamaño y forma diseñado en este trabajo.

Las nanopartículas una vez sintetizadas y dispersas en medio coloidal, fueron depositadas mediante el método de impregnación en dos soportes distintos (Nitruro de boro y carburo de silicio), para así obtener sistemas catalíticos con el fin de emplearlos en reacciones de interés medioambiental como la reacción de oxidación del CO. Dichos sistemas catalíticos han sido caracterizados mediante diferentes técnicas de caracterización tales como microscopía electrónica de barrido (SEM) entre otras.

Abstract

In the present work, Au-Co bimetallic nanoparticles have been synthesized and characterized, aiming to obtain active catalysts in environmental related processes.

First, an exhaustive bibliographic study has been carried out on synthesis techniques of metallic nanoparticles, as well as to know the procedure carried out in this syntheses in order to achieve the objectives of this Project state of the art.

In this work, bimetallic nanoparticles have been synthesized using the method of chemical reduction of a metal salt, obtaining a colloidal solution of these nanoparticles (NPs). This method of synthesis of nanoparticles used, thanks to the variations in the reducing / stabilizing agent, has allowed a control not only of the size, but also of the shape and composition of these particles (monometallic, bimetallic or with a core-shell structure). This is a clear advantage over other NPs synthesis methods, both chemical or physical methods.

After carrying out the different syntheses of the nanoparticles, these were characterised by different characterization techniques in order to choose the conditions, reagents and proportion of the synthesis to obtain the size and shape designed in this work.

Once the nanoparticles have been synthesized and dispersed in a colloidal medium, they were deposited by incipient impregnation method in two different supports (Boron nitride and silicium carbide), to obtain a catalytic system active in reactions of environmental interest such as the oxidation reaction of CO. Catalytic systems have been characterized by different techniques such as scanning electron microscopy (SEM) among others.

Índice

Agradecimientos	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Índice	x
Índice de Tablas	xi
Índice de Figuras	xii
Notación	xiv
1 Introducción	1
1.1 <i>Nanociencia y Nanotecnología.</i>	1
1.2 <i>Nanotecnología y Medio Ambiente.</i>	3
1.3 <i>Métodos generales de síntesis de Nanopartículas.</i>	6
1.4 <i>Métodos de Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas</i>	9
1.5 <i>Sistemas Catalíticos Bimetálicos Nanoestructurados</i>	11
1.5.1 <i>Soportes Activos.</i>	13
2 Procedimiento Experimental	15
2.1 <i>Síntesis de Nanopartículas.</i>	15
2.1.1 <i>Productos químicos utilizados en la síntesis.</i>	15
2.1.2 <i>Equipo experimental usado en la síntesis de NPs.</i>	16
2.1.3 <i>Procedimiento experimental.</i>	17
2.2 <i>Preparación de los sistemas catalíticos.</i>	19
2.3 <i>Técnicas de caracterización.</i>	20
2.3.1 <i>Microscopía electrónica de Barrido (SEM).</i>	20
2.3.2 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).</i>	21
2.3.3 <i>Oxidación a temperatura programada (TPO)</i>	22
2.4 <i>Procedimiento para las experiencias de actividad catalítica.</i>	24
3 Resultados y Discusión	26
3.1 <i>Caracterización de las Nanopartículas.</i>	26
3.2 <i>Caracterización de los Sistemas Catalíticos.</i>	33
3.2.1 <i>Sistemas Catalíticos Au-Co/NB</i>	34
3.2.2 <i>Sistemas Catalíticos Au-Co/SiC</i>	34
3.3 <i>Experiencias de actividad catalítica</i>	35
3.3.1 <i>Au/BN y Au-CuOx/BN [63]</i>	35
3.3.2 <i>Pt/CeO₂ y Pt/SiC [62].</i>	37
4 Conclusiones	39
Referencias	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tipos de celdas de combustible con hidrógeno más representativas.	4
Tabla 2: Productos químicos empleados y sus cantidades para la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Co con relación molar 1:1.	17
Tabla 3: Rangos de temperaturas y tiempos empleados para las síntesis	18
Tabla 4: Síntesis realizadas durante el trabajo.	26
Tabla 5: Productos químicos y cantidades de la síntesis Au-Co (75:25)	30
Tabla 6: Temperaturas y tiempos de reacción de las síntesis empleadas.	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Escala de tamaños de las nanopartículas en comparación a elementos conocidos. (Figura adaptada de: "A snapshot of nanotechnology". National Cancer Institute)	2
Figura 2: Porcentajes demanda energética mundial. [Fuente: Adaptación de BP Statistical Review of World Energy 2017].	3
Figura 3: Esquema del proceso de eliminación de CO.	5
Figura 4: Métodos de síntesis de NPs metálicas. Top-Bottom (izquierda) y Bottom-Up (derecha)	6
Figura 5: Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas a partir de la reducción química de una sal metálica en disolución.	8
Figura 6: Etapas en la formación de nanopartículas monodispersas en medio coloidal según LaMer: (1) inducción o prenucleación, (2) nucleación, (3) crecimiento por difusión.	8
Figura 7: Diferentes estructuras de las nanopartículas bimetálicas.	10
Figura 8: Cambio de color de las NPs de oro en función del tamaño Adaptado de (Mayer y Hafner, 2011). Copyright (2011) American Chemical Society.	11
Figura 9: Equipos y disposición empleada en las síntesis de las NPs	16
Figura 10: Esquema de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Co.	18
Figura 11: Preparación del sistema catalítico por impregnación.	19
Figura 12: Microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Hitachi S-5200.	21
Figura 13: Microscopio electrónico de transmisión modelo Philips CM 200 empleado en esta investigación.	22
Figura 14: Esquema del dispositivo experimental usado para realizar los experimentos de Reducción/oxidación a temperatura programada (TPO).	23
Figura 15: Esquema del dispositivo experimental para la medida de la actividad catalítica.	24
Figura 16: Imagen SEM de las síntesis a) Au ₅₀ Co ₅₀ (izquierda) y b) Au ₆₅ Co ₃₅ (derecha).	27
Figura 17: Análisis elemental (EDX) síntesis Au-Co (50:50)	27
Figura 18: Imagen SEM de la síntesis inversa (izquierda) y Au ₆₅ Co ₃₅ aumentando los reactivos (derecha)	28
Figura 19: a) Imagen TEM de las nanopartículas Au-Co y b) suspensión en distintos disolventes no polares. Hexano (izquierda) y Tolueno (derecha).	29
Figura 20: Esquema de las condiciones de operación de la síntesis final.	31
Figura 21: a) Imagen TEM nanopartículas Au@Co y b) estructura core-shell	31
Figura 22: NPs Au-Co (75:25) con escala de a) 50 nm y b) 100 nm	32
Figura 23: Análisis elemental (EDX) síntesis Au-Co (75:25)	32

Figura 24: Curvas de oxidación a temperatura programada, TPO, del sistema catalítico Au-Co/NB, que han sido consideradas representativas de los demás sistemas catalíticos.	33
Figura 25: Imagen SEM con electrones retrodispersados de la muestra Au-Co/NB a) sin calcinar x20 y b) calcinadas 500°C/1 hora x40.	34
Figura 26: Imagen SEM con electrones retrodispersados de la muestra Au-Co/SiC a) sin calcinar y b) calcinadas 500°C/1 hora.	35
Figura 27: Curvas de conversión para los distintos sistemas catalíticos	36
Figura 28: Imagen TEM del sistema a) Au/BN y b) Au-CuO/BN	37
Figura 29: Imagen TEM de las NPs tras la reacción para a) Au/BN y b) Au-CuO/BN	37
Figura 30: Conversión de CO para los soportes Pt/CeO ₂ y Pt/SiC	38

Notación

NPs	Nanopartículas
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de Barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopio Electrónico de Transmisión)
TPO	Oxidación a temperatura programada

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Nanociencia y Nanotecnología.

La nanociencia ha avanzado mucho en estas últimas décadas y hoy en día es una de las principales líneas de investigación científicas y tecnológicas, pues la ciencia de lo ultra pequeño se encuentra en diferentes ámbitos y ha acompañado al ser humano desde siempre, a pesar de que podamos creer que la palabra nanociencia y nanotecnología es algo reciente. Por ejemplo, en la naturaleza encontramos los aerosoles marinos, las cenizas provocados por erupciones volcánicas, algunos microorganismos etc., así como partículas del tamaño de nanómetros generados por los seres humanos debido a nuestra actividad industrial.

El comienzo de los fundamentos, ideas e inspiración de los términos nanociencia o nanotecnología suele fijarse en 1959 en el congreso de la Sociedad Americana de Física, en California, cuando Richard Feynman dio un seminario, titulado *“There’s Plenty of Room at the Bottom”*, cuando mostró un proceso para manipular átomos individuales dejando ver que tratar con estos materiales era posible, aunque no se disponía de las herramientas necesarias en aquel entonces. A su vez planteó las posibles utilidades y oportunidades que presentaría tratar con elementos tan pequeños [1] [2]. El término nanotecnología como tal fue aportado por primera vez por el profesor Norio Taniguchi de la Universidad Científica de Tokio, en la conferencia *“On the Basic Concept of Nanotechnology”* en 1974 [3].

Sin embargo, se necesitó esperar algunos años para poder avanzar realmente en la nanotecnología, hasta la aparición del microscopio túnel de barrido (STM) o de fuerzas atómicas (AFM) en 1981, ya que permitieron observar esos materiales de escalas atómicas, pues con los microscopios convencionales no era posible. Estas herramientas han sido los primeros pasos para otras tecnologías que nos permiten hoy en día medir propiedades de materiales a escala nanométrica.

La definición de nanociencia, por tanto, no es más que el estudio de las propiedades de los materiales de muy pequeñas dimensiones, entre 1 y 100 nanómetros, siendo 1 nanómetro 10^{-9} metros en notación científica. Para hacerse una idea de las dimensiones respecto a la macro escala, una pelota de tenis tiene un diámetro de unos 7 centímetros ($7 \cdot 10^7$ nm) y una hebra de cabello humano tiene un ancho de 70 a 100 micras [4]. Con respecto a la microescala, la cual ya requerimos de instrumentos ópticos para observar los elementos que la componen, un glóbulo rojo mide aproximadamente unos 7,5 micrómetros de diámetro [5], lo que en nanómetros serían 7500 nm. La nano escala es una escala mucho más pequeña en la que ni los microscopios comunes son capaces de detectarla, por ponerse en contexto, el ADN humano mide de 2,2 a 2,6 nm de ancho [6]. (ver Fig. 1)

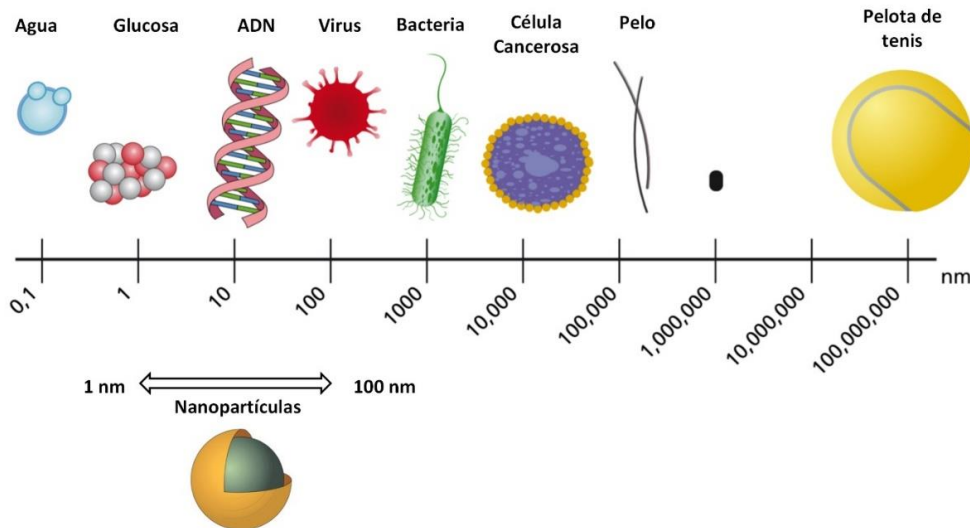


Figura 1: Escala de tamaños de las nanopartículas en comparación a elementos conocidos. (Figura adaptada de: "A snapshot of nanotechnology". National Cancer Institute)

La nanociencia se considera una ciencia multidisciplinar, pues abarca varios campos distintos como física, matemáticas, química, biología o la ingeniería, por esto podemos pensar en la importancia que toma y va a tomar el estudio de estos materiales ya que se pueden aplicar a una infinidad de ámbitos en la vida del ser humano.

Por otra parte, tenemos la nanotecnología que es, grosso modo, el estudio, investigación, manipulación y aplicaciones para fabricar materiales en la escala nanoscópica, con unas características específicas de gran interés. Una definición más precisa podría ser la que aporta Mihail C. Roco, fundador del Nanoscale Science, Engineering and Technology (NSET), subcomité del National Science and Technology Council de E.E.U.U, según M. Roco la nanotecnología es *"la investigación y desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular y supramolecular destinados a proporcionar entendimiento fundamental de los fenómenos y los materiales en la nanoescala (1-100 nm) y poder así crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas que presenten nuevas propiedades y funciones debido a su escala"*. [7]

La nanotecnología será uno de los grandes pilares tecnológicos en pocos años y se espera que se obtengan potenciales avances en el sector en las próximas décadas, pues los usos y aplicaciones que ofrecen son muy variadas e importantes, entre ellas podemos destacar las siguientes:

- Aplicaciones sobre los materiales como nanoestructuras, nanotubos...
- Nanobioteconología, farmacia, cosmética, biomedicina...
- Sensores.
- Electrónica y comunicación.
- Procesamiento de la información.
- Procesos catalíticos e industriales.
- Energía y medio ambiente.

En definitiva, se puede ver que nos encontramos en un nuevo paradigma científico con muchas futuras posibilidades donde todas las ciencias conocidas pueden converger y donde el ser humano se va a beneficiar enormemente.

1.2 Nanotecnología y Medio Ambiente.

El medio ambiente presenta una gran importancia a nivel socioeconómico, y la preocupación por la conservación de los ecosistemas, la optimización de los recursos naturales, el desarrollo sostenible, o la reducción de la contaminación en el aire son temas claves en las agendas de los países avanzados. Hoy en día la legislación avanza a favor de mejorar el impacto ambiental y eso lleva a intentar mejorar los procesos, las técnicas de reducción de la contaminación y ahorro energético entre otros. En estos aspectos se prevé que la nanotecnología va a tener un papel fundamental para el medio ambiente y tendrá gran importancia en el sector energético, como por ejemplo en las nuevas baterías mejorando el almacenamiento energético.

El sector energético es uno de los principales contaminantes mundiales, actualmente la demanda energética mundial está estimada en un 86% por los combustibles fósiles, es decir, el carbón, petróleo y gas natural (ver Fig. 2). Es conveniente mencionar que el consumo energético va al alza pues en las últimas décadas se ha incrementado la población mundial y esto implicará importantes repercusiones en el medio ambiente, tales como altas emisiones de gases a la atmósfera que son muy contaminantes, como los NO_x , compuestos derivados del azufre (SO_x), metano (CH_4), el dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO) entre otros gases contaminantes, y que son los responsables del calentamiento global al provocar el efecto invernadero.

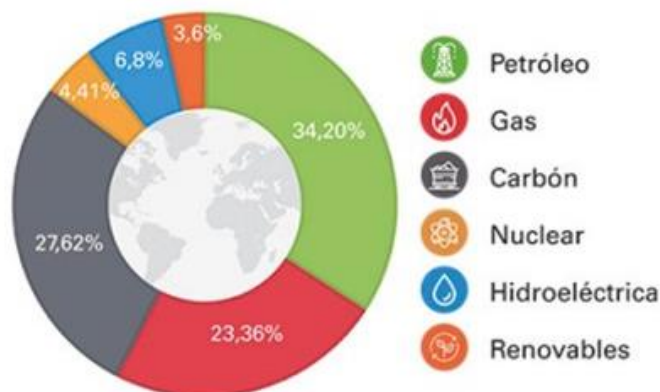


Figura 2: Porcentajes demanda energética mundial. [Fuente: Adaptación de BP Statistical Review of World Energy 2017].

Para controlar y reducir la emisión de estos gases, se han propuesto diversas soluciones; a) La mejora de la eficiencia energética. y b) El uso de combustibles que no contengan carbono, como por ejemplo el hidrógeno.

Hoy en día, existe un gran interés por encontrar fuentes de energía que constituyan una alternativa seria a cualquier modelo sustentado en los combustibles fósiles. Siendo el hidrógeno una fuente de energía alternativa, con capacidad similar al petróleo y derivados, aunque es importante destacar que el hidrógeno no se encuentra de forma natural en la tierra, es decir, el hidrógeno es un vector energético, permite almacenar energía y ser liberada de forma controlada por transformación química. El hidrógeno hay que generarlo normalmente a partir de materias primas fósiles, produciendo gas de síntesis mediante varios procesos entre los que se encuentran:

- Reformado con vapor de agua de gas natural.
- Gasificación del carbón y oxidación parcial de fracciones pesadas.
- Electrólisis del agua.

- d) Gasificación de biomasa con posterior conversión.
- e) Otros métodos en desarrollo.

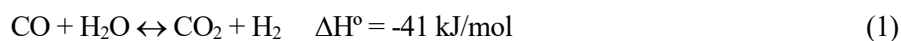
En relación al uso del hidrógeno como fuente de energía, una de las tecnologías que presentan un importante interés y está en creciente investigación son las pilas o celdas de combustible con hidrógeno. Éstas se plantean como alternativa debido a la alta eficiencia energética en la conversión de hidrógeno, pues la conversión de hidrógeno solo produce agua como residuo [8]. Entre las técnicas basadas en celdas de combustible por hidrógeno podemos destacar las siguientes mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1: Tipos de celdas de combustible con hidrógeno más representativas.

Tipo	Ámbito de uso	Electrólito	Temp. (°C)
Alcalina (AFC)	Viajes espaciales, transporte	Alcalino	50 – 200
Metanol Directa (DMFC)	Transporte, dispositivos móviles	Polímero	80 - 200
Membrana de Intercambio de Protones (PEM)	Viajes espaciales, transporte, Pequeños CHP, dispositivos móviles	Polímero	50 – 80
Ácido Fosfórico (PAFC)	CHP, plantas de energía	Ácido fosfórico	190 – 210
Carbonato fundido (MCFC)	CHP, plantas de energía	Carbonato fundido	600 – 650
Óxidos Sólidos (SOFC)	CHP, plantas de energía	Óxido sólido	600 – 1000

Las celdas de combustibles de membrana de intercambio de protones (PEM) son las más usadas debido a que son eficientes alternativas para la generación de energía eléctrica. Las celdas PEM presentan una alta eficiencia, rápido encendido, baja temperatura de operación (Tabla 1: 50 - 80 °C), y, como se ha comentado antes, no emiten contaminantes al medio ambiente [9]. Estas celdas tienen la ventaja de que basan su funcionamiento en una reacción electroquímica por lo que no tienen limitaciones de eficiencia que si presentan los ciclos térmicos. El gas de síntesis obtenido por reformado de gas natural, que es el método más empleado para obtener hidrógeno, posee entre un 3% a 10% de CO [10], este CO debe eliminarse porque envenena el electrodo de Pt, que es el ánodo de la celda. De acuerdo a los estándares, la máxima cantidad aceptable de CO en la alimentación es de 10 ppm [11].

Para eliminar el CO, tras el reformado, la mezcla de gases se somete a la Water Gas Shift Reaction (WGSR) (ec. 1) en dos etapas (ver Fig. 3): Una primera etapa a elevada temperatura entre 350°C a 600°C (HT-WGS) donde se reduce la concentración del CO a un 3% aproximadamente, y la segunda etapa a baja temperatura que trabaja a 250°C (LT-WGS) que disminuye el contenido de CO a niveles inferiores a un 1% [12]. Finalmente se somete a una oxidación preferencial de monóxido de carbono (PROX), que opera a baja temperatura con un catalizador formado por un metal noble que reduce el contenido de CO a niveles de ppm, concentración válida para las celdas PEM, además de ser la alternativa más factible y eficiente tanto en lo económico como en lo energético para eliminar el CO hasta las concentraciones requeridas.



La reacción preferencial de CO (PROX) consiste en adicionar oxígeno al gas de síntesis (H₂ y CO) obtenido

tras la Water Gas Shift Reaction para oxidar el CO restante (ecuación 2), hay que evitar la oxidación del hidrógeno, pues no interesa en el proceso (ecuación 3).

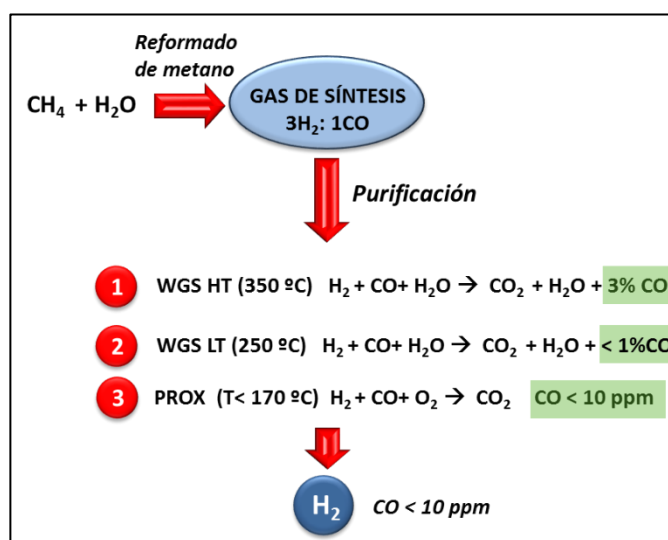
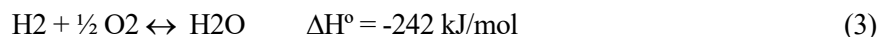
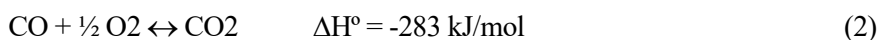


Figura 3: Esquema del proceso de eliminación de CO.

Por todo lo comentado, es deseable diseñar un sistema catalítico que presente buenas prestaciones frente a la oxidación de CO trabajando a baja temperatura, los principales requisitos que deben cumplir estos sistemas catalíticos son presentar una alta actividad a baja temperatura y una elevada selectividad para la oxidación del monóxido que aumente la eficiencia del proceso, a su vez debe tener resistencia a la desactivación por el CO₂ y H₂O presente en el gas de síntesis.

En la catálisis se busca que el material presente elevada reactividad, para ello se necesita una elevada superficie específica. Las nanopartículas debido a su tamaño, presentan una elevada área superficial lo que se traduce en presentan una elevada reactividad química. Muchos catalizadores están basados en nanomateriales, concretamente en nanopartículas metálicas en soportes de elevada área superficial, esta reducción del tamaño del catalizador ha supuesto incrementar el área superficial del catalizador, así como el número de sitios activados lo que permite maximizar el uso del catalizador metálico.

Hay dos descubrimientos claves en la actividad catalítica del oro y las aplicaciones que presenta: (1) Graham Hutchings (1982) descubrió la capacidad que presentaba el oro en tamaños nanométricos para determinadas reacciones catalíticas [13] y (2) Haruta y sus compañeros (1987) estudiaron que los catalizadores constituidos por NPs de oro soportadas, presentan una actividad catalítica excepcional para la reacción de oxidación del CO a baja temperatura [14]. Estos dos estudios provocaron un creciente desarrollo y estudio de los sistemas catalíticos heterogéneos del oro.

1.3 Métodos generales de síntesis de Nanopartículas.

El método de síntesis con las condiciones adecuadas permite formar NPs con un control de tamaño requerido y con el tipo de estructura y forma de las partículas deseadas. Dentro de los métodos de síntesis se pueden diferenciar dos grandes bloques, el método “Top - down” (de arriba hacia abajo), basado principalmente en métodos físicos, en los que se parte de sólidos másicos hasta alcanzar el rango de las nanopartículas mediante división mecánica. Por lo general estos métodos permiten un mejor control del tamaño y forma, pero se obtienen distribuciones de tamaños más anchas, además de tener, en general, costes más elevados debido a la necesidad de equipos complejos y costosos.

Por otra parte, están los métodos “Bottom - up” (de abajo hacia arriba) que involucran principalmente procesos químicos, partiendo de precursores que por condensación en fase gaseosa o en solución, forman átomos de la partícula que por agregación forman las deseadas nanopartículas. [15]

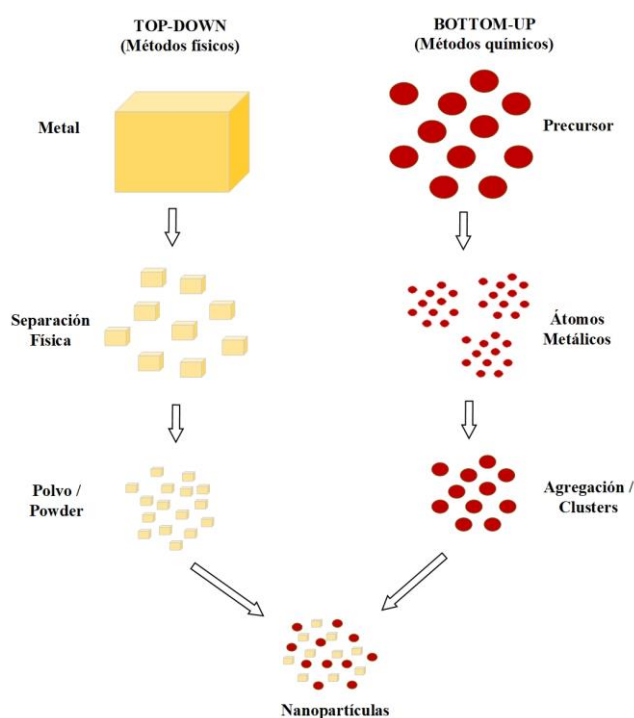


Figura 4: Métodos de síntesis de NPs metálicas. Top-Bottom (izquierda) y Bottom-Up (derecha)

Dentro de los métodos físicos los principales o más representativos son la evaporación térmica, la implantación de iones, la molienda mecano-química y la preparación de clusters gaseosos entre otros. Sobre los métodos químicos podemos destacar el método coloidal, reducción fotoquímica y radiolítica, el uso de dendrímeros, método sol-gel etc.

De los dos tipos de métodos los más empleados para la síntesis de nanopartículas son los basados en los métodos químicos, pues son más conveniente para obtener las características de tamaño y forma más uniforme, además de ser métodos generalmente más económicos. Es de interés comentar que estos métodos son, en general, muy versátiles, sin embargo, para sistemas bimetales muchas veces no es fácil coordinar el proceso de nucleación y agregación de los dos metales debido a las características termodinámicas y cinéticas diferentes que presentan ambos metales en unas mismas condiciones de reacción. [16]

Comprender estos procesos es importante porque al controlar los parámetros que controlan la reacción, se puede controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas. Además, el control estequiométrico del proceso permitirá actuar sobre las propiedades estructurales de las nanopartículas. Como se ha comentado, hay multitud de métodos, entre los que destacan:

- a) *Método coloidal*: El término coloide evoca a una suspensión de partículas de un tamaño superior al atómico pero pequeño como para que presente un movimiento browniano (1nm y 10 micras), con esto se busca que la gravedad no predomine provocando la sedimentación de dichas partículas y éstas sean capaces de mantenerse en suspensión en un medio molecular [17]. El método consiste en disolver una sal junto a un reductor y estabilizantes es una fase líquida. Las características se controlan con la concentración de precursor usado, del reductor y de los estabilizantes o ligandos, así de con el medio en el que se forma el coloide.
- b) *Reducción fotoquímica y radioquímica*: Los compuestos por medio del aporte de altas energías modifican su sistema químico generando reductores fuertes y muy activos como radicales libres y electrones. Ambos métodos, la reducción fotoquímica y radioquímica se diferencian en el nivel de energía utilizado. Tienen la ventaja frente a la reducción química de producir NPs de alta pureza. Se suelen emplear para sintetizar nanopartículas de metales nobles a partir de sales metálicas. [18]
- c) *Irradiación con microondas*: Las NPs formadas presentan una baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se consigue una morfología adecuada. El calentamiento por microondas es un método rápido y efectivo que permite aumentar la energía cinética de la reacción hasta en dos órdenes de magnitud. [18]
- d) *Uso de dendrímeros*: Consiste en el uso de micelas y dendrímeros que permiten formar NPs de tamaños y formas definidas. Los dendrímeros son moléculas muy ramificadas con un núcleo, unidades intermedias y grupos funcionales de terminación [19]. La síntesis se logra alternando la naturaleza de los dendrímeros.
- e) *Síntesis solvotermal*: Conjunto de técnicas en las que el precursor se encuentra disuelto en un líquido y donde es calentado en un recipiente cerrado aumentando la presión en el sistema. Estas técnicas emplean tiempos de reacción mayores que otros métodos químicos. [18]

En el presente trabajo se ha utilizado el método coloidal para la síntesis de las nanopartículas mediante la reducción de sales inorgánicas. El método de reducción química a alta temperatura permite, en cierta medida, la síntesis controlada de la composición de estas nanopartículas metálicas, así como del tamaño y la forma de las nanopartículas. Este método comienza con la reducción de los precursores a átomos metálicos, y luego se produce la nucleación controlada y el crecimiento de estos átomos. Para este método, generalmente se usan precursores metálicos en forma de sales, que serán reducidos por el agente reductor en presencia de un estabilizador (ligando) para obtener una suspensión coloidal con las nanopartículas [20] [21] y así evitar aglomeraciones al favorecer la dispersión de las nanopartículas metálicas. Además, en general, los estabilizantes no solo protegen las nanopartículas y evitan su aglomeración, sino que también juegan un papel importante en el control de su tamaño y forma [22].

A distancias cortas, las partículas de metal son atraídas por las fuerzas de Van Der Waals, por lo que es necesario evitar que estas fuerzas actúen. Esto se puede lograr mediante la estabilidad electrostática, estérica, electroestérica o por ligandos y disolventes. Esta estabilización se logra mediante el uso de surfactantes o ligandos, que evitan la aglomeración con partículas adyacentes.

El proceso de formación de los coloides metálicos por reducción de iones metálicos presenta una primera etapa de nucleación y un posterior crecimiento. Ver Fig. 5.

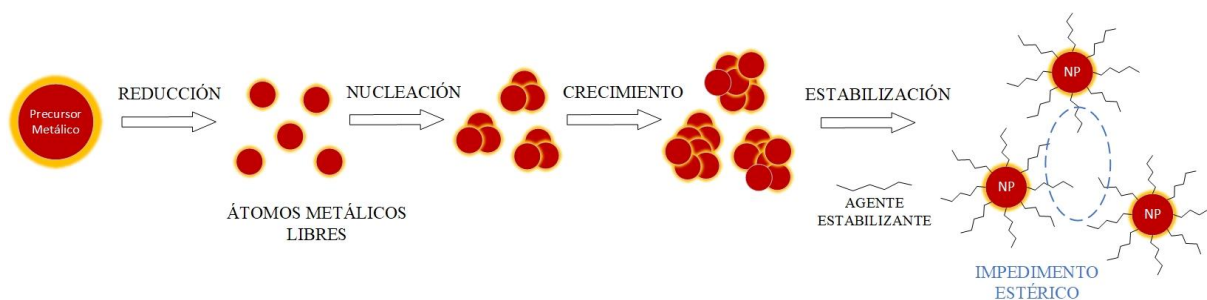


Figura 5: Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas a partir de la reducción química de una sal metálica en disolución.

El proceso de nucleación generalmente requiere una energía de activación muy alta, mientras que el proceso de crecimiento requiere una energía de activación mucho más baja. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependen de la velocidad relativa de estos dos procesos, y estas velocidades relativas se pueden controlar cambiando los parámetros de reacción, tales como concentración, temperatura, potencia reductora del reductor, etc. La Fig. 6 muestra la tasa de crecimiento de nanopartículas en medios coloidales según el modelo propuesto por LaMer-Dinegar [23].

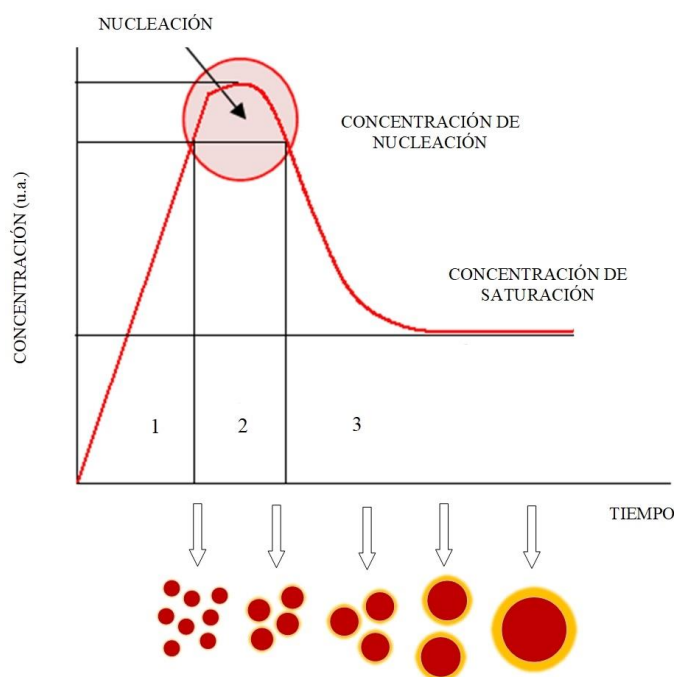


Figura 6: Etapas en la formación de nanopartículas monodispersas en medio coloidal según LaMer: (1) inducción o prenucleación, (2) nucleación, (3) crecimiento por difusión.

Las etapas de formación de las nanopartículas dependen del tiempo y de la sobresaturación de la solución, en una primera etapa denominada de inducción, el precursor se disuelve y comienza a reaccionar aumentando su concentración en el tiempo hasta llegar a un nivel crítico (tiempo de inducción) en el que se comienza a formar los núcleos, la solución sufre una transición hacia un estado inestable, y se inicia el proceso de la nucleación, en esta etapa la concentración vuelve a disminuir hasta alcanzar un mínimo. Tras este mínimo los núcleos formados crecen debido a que los elementos de la solución precipitan, el núcleo crece hasta el valor crítico de solubilidad. En esta última etapa es donde se forma la nanopartícula estable, es decir con el tamaño buscado, o

se forman tamaños superiores al buscado por efectos de difusión o por agregación y colaescencia.

Para obtener partículas con una morfología uniforme las etapas de nucleación y crecimiento deben estar completamente separadas [23], para que esto ocurra la etapa de nucleación debe ser suficientemente rápida. Esta separación entre etapas permite controlar el tamaño y uniformidad de las partículas a formar. Según este modelo, para una etapa de inducción rápida, es decir, un tiempo corto de inducción, permite la formación de muchos núcleos y una bajada abrupta de la concentración, de modo que la difusión de las partículas, es decir, su crecimiento se limita mucho, si esta etapa es excesivamente rápida se forman excesivos núcleos que puede promover efectos secundarios de crecimiento favoreciendo agregaciones. Por otro lado, una etapa lenta de inducción provoca una baja generación de núcleos y una disminución lenta de la concentración lo que favorece una etapa de crecimiento más prolongada y una formación de partículas de mayor tamaño.

1.4 Métodos de Síntesis de Nanopartículas Bimetálicas

Existen dos métodos químicos generales para sintetizar nanopartículas bimetálicas: (1) por reducción simultánea de dos sales metálicas precursoras, o (2) por reducción sucesiva de las respectivas sales metálicas.

El primer método requiere la reducción conjunta de las dos sales metálicas en presencia de un agente estabilizante, lo que a menudo origina nanopartículas bimetálicas en las que los dos metales están perfectamente aleados (alloys).

El segundo método es efectivo para preparar nanopartículas bimetálicas con estructuras bimetálicas *core-shell*. Una de las sales metálicas es reducida primero dando lugar al núcleo (core). Cuando un segundo metal es depositado en la superficie de la nanopartícula previamente formada, da lugar a la coraza (Shell) [25].

En algunos casos es importante considerar las reacciones de intercambio galvánico entre metales. Este es el caso, por ejemplo, para la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Pd@Au, debido a los potenciales redox de los iones Au y Pd. Cuando los iones Au³⁺ son añadidos a la solución que contiene las nanopartículas de Pd, en estado Pd⁰ dentro de la nanopartícula, estos son oxidados y reducidos a Au⁰, y los iones de Pd que hayan sido oxidados son reducidos de nuevo por un agente reductor. Este proceso da lugar a la formación de nanopartículas con una estructura cluster in cluster u otras estructuras similares [26].

Como resultado de todo ello, pueden obtenerse nanopartículas bimetálicas con distintas estructuras

- a) *Aleaciones entre ambos metales, con estructuras ordenadas o aleatorias.*
- b) *Core-shell:* Estructura tipo núcleo (core)-coraza (shell), el metal A forma un núcleo que es recubierto por el metal B.
- c) *Cluster in cluster:* Cúmulos de ambos metales formando interfase entre ambos

Estas estructuras se muestran en la Fig. 7. [27]

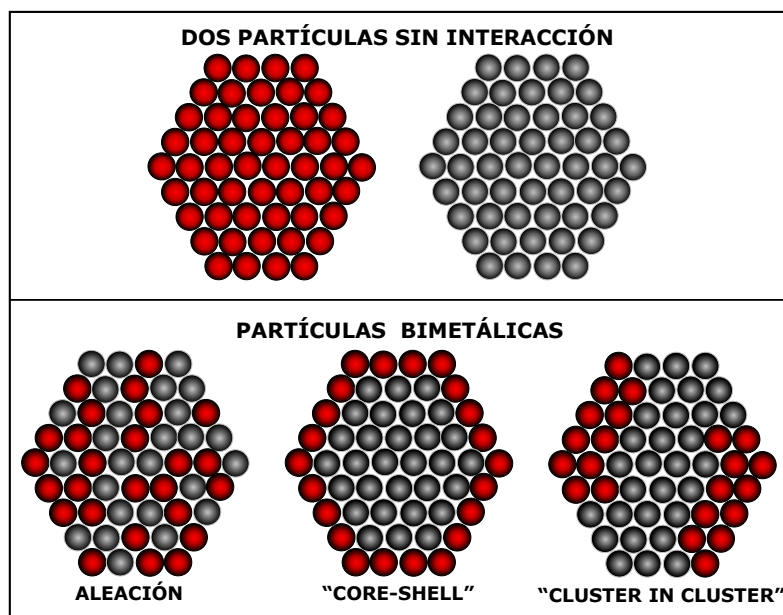


Figura 7: Diferentes estructuras de las nanopartículas bimetálicas.

Los nanomateriales presentan unas propiedades tanto físicas como químicas especiales frente a los materiales másicos, las nanopartículas bimetálicas, a su vez, tienen múltiples ventajas con respecto a las monometálicas [28] gracias a que la interacción entre ambos metales se pueden provocar importantes cambios en las propiedades de la partícula en comparación a las propiedades individuales de los metales por separado, es decir las bimetálicas presentan un efecto sinérgico [29].

Entre estas propiedades destacan, debido a los efectos cuánticos asociados a un tamaño muy reducido, unas propiedades electrónicas, químicas, catalíticas, magnéticas y ópticas únicas [30]. Estas propiedades tienen una alta dependencia del tamaño debido a la elevada presencia de átomos superficial, además de la propia composición química y la distribución de tamaños. También influye la morfología que adopte la nanopartícula. En general y comparadas con las monometálicas, los bimetálicas presentan estructuras más complejas, ya que esta estructura depende de varios factores como la miscibilidad entre ambos metales y las condiciones de síntesis.

Una de las propiedades de las NPs metálicas es, como se ha comentado, la elevada reactividad química que posee gracias a la alta relación superficie/volumen que poseen. Sin embargo, esto provoca que presenten cierta inestabilidad, pues tienden a agregarse para disminuir la energía superficial al ser esta mayor a la energía de formación.

En el margen de 1 a 50 nm, el carácter metálico de las NPs va disminuyendo gradualmente con el tamaño, lo que le da unas propiedades electrónicas únicas [31]. Estos sistemas se tratan como un conjunto de estados discretos, pues en estos tamaños nanométricos no se pueden tratar las NPs como pequeños elementos del metal másico al no presentar bandas de conducción, por lo que, en su lugar, se dan estados discretos de banda. Los electrones, por tanto, se encuentran confinados en un número finito de estados energéticos cuánticos disponibles en diminutas partículas del metal. Además, no presentan enlaces metal-metal claros y definidos, pues son acumulaciones de átomos rodeados de una capa que estabiliza evitando la aglomeración entre NPs. El cambio en las propiedades electrónicas afecta a las propiedades ópticas, dentro de las NPs formadas por metales nobles cabe destacar las de oro (las usadas en el presente trabajo), por ejemplo, en cuanto a las propiedades ópticas, el oro dependiendo del tamaño de las nanopartículas puede tomar una coloración desde un rojo intenso hasta ser completamente transparente, esta dispersión de color en las bimetálicas depende también del tamaño y forma que presente.



Figura 8: Cambio de color de las NPs de oro en función del tamaño Adaptado de (Mayer y Hafner, 2011). Copyright (2011) American Chemical Society.

1.5 Sistemas Catalíticos Bimetálicos Nanoestructurados

El desarrollo en los últimos años de sistemas catalíticos mono y bimetalicos nanoestructurados basados en oro, paladio, níquel o cobre, entre otros, ha abierto una vía importante para el aumento de la eficiencia catalítica en numerosas reacciones de interés industrial, farmacéutico, medioambiental o energético [32] [33] [34] [35]. Muchas son, por tanto, las aplicaciones catalíticas de alto valor añadido de este tipo de sistemas, entre los que pueden citarse los procesos de oxidación selectiva de CO, de alcoholes, o la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos hidrógeno y oxígeno [36] [37]. Adicionalmente, en los sistemas con más de un metal como fase activa, es necesario considerar la eventual formación de aleaciones o fases mixtas de composición variable. En la actualidad, el papel y los mecanismos que subyacen tras cada uno de estos efectos permanecen sin ser comprendidos en su totalidad, por lo que la síntesis controlada de los sistemas catalíticos en general, y de los basados en Au en particular, así como su adecuada caracterización físico-química y la correlación de estas con su reactividad química, constituyen un reto para la ciencia catalítica moderna, lo que explica la gran actividad científica existente [38]

Los métodos de preparación de nanopartículas metálicas depositadas sobre soportes recogidos en la bibliografía son extremadamente variados, a pesar de lo cual, el desarrollo de nuevas estrategias para la preparación de sistemas catalíticos heterogéneos que permitan un control adecuado de las características de estas partículas mono y bimetalicas sigue siendo un campo de estudio muy activo [39]. En particular, para la preparación de los sistemas basados en oro, que han recibido una gran atención científica en los últimos años mediante métodos coloidales de nanopartículas de tamaño controlado ha sido bien documentada en los últimos años para oro y otros metales, incluyendo sistemas bimetalicos [40] [41]. Aunque este método permita un muy ajustado control del tamaño y la forma de las partículas, presenta dos importantes inconvenientes, como son la presencia de moléculas orgánicas promotoras (capping), que es necesario eliminar para exponer los átomos metálicos en la superficie, así como la necesidad de realizar una etapa posterior de deposición en el soporte, con los consiguientes problemas que plantea esta compleja manipulación de las nanopartículas metálicas.

En general, las nanopartículas metálicas utilizadas sin protección alguna suelen ser inestables con tendencia a agregarse perdiendo rápidamente su actividad catalítica. Por esta razón, las nanopartículas usualmente necesitan ser soportadas en sólidos con una elevada superficie específica (óxidos, carbón...) [42] lo que da lugar a la formación de un catalizador heterogéneo. La ventaja de los catalizadores heterogéneos es que con ellos resulta más fácil separar los reactantes de los productos, lo que es singularmente útil para su recuperación y reutilización, además de, dado su superior estabilidad, se utilizado en condiciones de altas temperaturas y presiones [43].

Un método alternativo para estabilizar las nanopartículas metálicas es usando polímeros, dentrímeros, surfactantes o ligandos orgánicos que actúan como estabilizantes [44]. Las nanopartículas metálicas estabilizadas de esta forma son dispersadas uniformemente en el disolvente orgánico o en agua y luego mezcladas con reactivos y productos de una manera semejante a la de los sistemas catalíticos homogéneos.

Las interacciones entre el metal y el soporte son muy importantes para la actividad catalítica y su selectividad [45]. El uso de nanopartículas bimetálicas proporciona la mejora de la actividad catalítica en relación con los catalizadores monometálicos, ya que su composición puede ajustarse para la optimización de la actividad y selectividad de reacción, entre otras razones debido a la posible interacción electrónica entre ambos átomos metálicos [46]. De especial interés son las nanopartículas bimetálicas en las que uno de los metales es un metal base (metal de transición no precioso) como el Fe, Ni o Co, entre otros, ya que se minimiza la cantidad de metal precioso requerido para la reacción. Por todo ello, en esta investigación se han preparado y estudiado unos sistemas catalíticos consistentes en un soporte de CSi y NB sobre el que se depositan por impregnación nanopartículas bimetálicas de Au-Co.

Los métodos clásicos más representativos para soportar las nanopartículas son [18]:

- a) *Impregnación*: El método consiste en llenar los poros del soporte con un precursor metálico, con el volumen necesario o añadiendo en exceso para que, tras un tiempo de maduración, por evaporación se limpie el soporte, quedando el precursor y el contraión en el soporte. El método es fácil y barato, sin embargo, tiene un difícil control de la interacción precursor-soporte. Para obtener las nanopartículas el sistema se somete a tratamientos térmicos con gases con efectos reductores que provocan la nucleación de las NPs sobre la superficie del soporte.
- b) *Adsorción iónica*: Método usado tanto con cationes como aniones. Las especies se adsorben en los grupos superficiales del soporte, el los aniones se dá la interacción electrostática cuando el pH de la solución en la que el soporte se encuentra suspendido es inferior las punto isoléctrico del soporte (PIE). Los cationes, cuando el pH es superior al PIE.
- c) *Deposición – precipitación (DP)*: Consiste en depositar un óxido hidratado en la superficie del soporte como consecuencia de un aumento gradual y constante del pH de la solución en la que se encuentra el soporte. El precipitado puede nuclear en la superficie del soporte y si se realiza de forma correcta, la fase activa del precursor se liga al soporte. La ventaja de este método frente a otros es la fácil limpieza, mediante sucesivos lavados, de los contraiones del precursor.
- d) *Deposición de coloides*: Este método tiene la ventaja de que el tamaño y forma de las nanopartículas puede ser controladas con las condiciones de operación de la síntesis, por lo que usar este método no permite obtener estrechas distribuciones de tamaño manipulando las condiciones de la síntesis para tener el tamaño y forma deseado. Estas nanopartículas se inmovilizan impregnando el soporte sumergiéndolo en la suspensión coloidal, posteriormente se lava y seca el sistema. Tras estos tratamientos, si se ha realizado de forma correcta, las NPs no deberían aumentar mucho su tamaño, pero para ello hay que tener un buen control de parámetros como la concentración de estabilizante (relación metal/estabilizante) y tipo de soporte.

1.5.1 Soportes Activos.

El uso de soportes es un interesante método para tener cierto control de la estabilización, la dispersión y tamaño de las nanopartículas. Las propiedades del sistema catalítico están directamente relacionadas con el tamaño y morfología de las nanopartículas, la dispersión del metal sobre el soporte y las propiedades electrónicas de las nanopartículas. Así, el uso de los soportes presenta múltiples ventajas permitiendo la estabilización de las nanopartículas evitando su crecimiento y agregación. Las NPs depositadas a su vez generan centros activos en el material, haciendo que se puedan mejorar las propiedades conjuntas en el soporte y en las nanopartículas. La mayoría de las reacciones catalíticas se dan a altas temperaturas y en medios agresivos, por eso es necesario crear soportes catalíticos que presenten elevada estabilidad térmica y resistencia química. En el presente trabajo se usaron dos materiales distintos como soportes, el nitruro de boro (NB) y el carburo de silicio (SiC) [47]. Si bien estos materiales no suelen ser muy utilizados en catálisis, en el presente trabajo se ha buscado que el soporte no interactuara con la partícula bimetalica ni presentará posible actividad catalítica propia, a fin de evaluar únicamente la modificación de la reactividad de las distintas NPs, preparadas en función de la diferente relación de Au/Co obtenida.

El carburo de silicio (SiC) presenta una elevada conductividad térmica, es químicamente inerte y tiene una buena estabilidad mecánica y térmica. Tiene una naturaleza semiconductor y con una alta movilidad de electrones, lo que hace que sea un buen soporte para un catalizador. [48]. El carburo de silicio puro no presenta ninguna actividad catalítica para la oxidación de CO [49] pero es un compuesto poroso y con elevada área superficial, lo que permite la integración de nanopartículas en su estructura, aumentando su reactividad y selectividad. Debido a las propiedades anteriormente comentadas el SiC es un material interesante para la catálisis como soporte, proporcionando buena estabilidad mecánica y térmica.

El Nitruro de Boro (NB) es un material térmica y químicamente estable y con una alta conductividad, también puede resistir la oxidación a elevadas temperaturas y posee una alta superficie específica. Es un material que presenta una buena actividad catalítica, desde el descubrimiento de su elevada selectividad y actividad en la deshidrogenación oxidativa del propano [50], también es un buen soporte para nanopartículas aleadas de Au-Cu mostrando una buena actividad en la oxidación selectiva de etanol [51] así como múltiples reacciones catalíticas más. Debido a la redistribución de la densidad de electrones, la capa superficial del NB posee actividad catalítica bajo la interacción con nanopartículas metálicas, [52] lo que le permite ser un buen soporte para formar catalizadores para la oxidación selectiva del CO a baja temperatura.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Nanopartículas.

En el presente trabajo se han llevado a cabo síntesis de nanopartículas bimetálicas constituidas por un metal noble oro (Au) y un metal de transición, el cobalto (Co). Se han llevado a cabo diferentes proporciones formando distintas combinaciones de Au-Co. Se buscan distintas proporciones molares de ambos metales para posteriormente caracterizarlas y soportarlas para formar catalizadores nanoestructurados.

El método usado es la reducción de sales metálicas a elevada temperatura con surfactantes y ligandos para proporcionar estabilidad a las nanopartículas [44]. Se usaron sales de Au y Co para formar nanopartículas bimetálicas de Au-Co buscando estructuras tipo *core-shell*.

Conocidas las temperaturas de formación de las nanopartículas monometálicas de Au y Co por separado se realizó la síntesis jugando con estas variables para obtener NPs con la estructura deseada. Las NPs monometálicas de Au se forman a 200°C mientras que las de Co a 240°C.

2.1.1 Productos químicos utilizados en la síntesis.

Para la síntesis de nanopartículas se utilizaron precursores metálicos en forma de sales metálicas de una pureza del 99,998 % trace metal basis de la marca Sigma Aldrich.

Fórmula general de la sal: $X(CH_3COO)_n \rightarrow Au (n=3), Co (n=2)$.

- *Gold (III) Acetate (99,9%)*: $Au (O_2CCH_3)_3$
- *Cobalt (II) Acetate tetrahydrate (99,9%)*: $Co (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
- *Cobalt (II) 2,4-pentadionate (99,99%)*: $C_{10}H_{14}CoO_4$

Las sales requieren de otros productos químicos para formar las nanopartículas, pues cada uno tiene su función en la síntesis, todos los productos de la marca Alfa Aesar:

- *Difenil-éter*: Éter aromático ($C_{12}H_{10}O$) empleado como disolvente orgánico apolar de elevado punto de ebullición (260°C).
- *Ácido Oleico 90%*: Ácido graso ($C_{18}H_{34}O_2$) usado como ligando en la síntesis y como disolvente para mantener las nanopartículas en suspensión tras la síntesis.
- *Tri-n-octyl phosphine 90% (TOP)*: El TOP actúa como ligando en la síntesis, reacciona con la sal formando fosfuros del metal que forma la sal actuando como estabilizante para las nanopartículas [53].
- *1,2-Dodecanodiol*: Sólido blanco a temperatura ambiente, empleado como agente reductor.

Para mantener las nanopartículas en suspensión en un medio coloidal se usaron los siguientes agentes

químicos, de la marca Sigma Aldrich:

- *Etanol absoluto* para precipitar las nanopartículas formadas.
- *Disolventes no polares*: Hexano y tolueno como disolventes para formar los coloides de nanopartículas.

2.1.2 Equipo experimental usado en la síntesis de NPs.

El equipo experiencial principal usado, puede observarse en la Fig. 9. Como se puede apreciar, está compuesto por:

- Mallas calefactoras y matraces de 3 bocas de 250 mL (1 y 2)
- Agitadores (3)
- Recirculadores (4)
- Suminstro de nitrógeno (5)
- Termopares (6)
- Cánulas de acero y de teflón (7)
- Controlador de temperatura (8)
- Bomba de vacío y tubos de plástico para vacío (9)

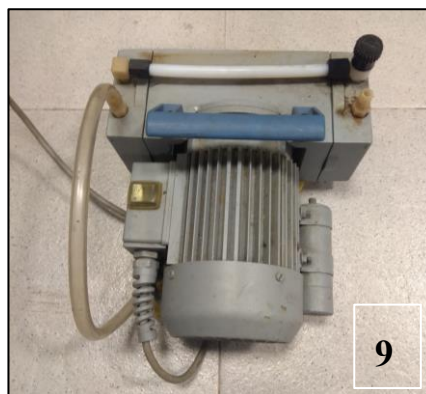
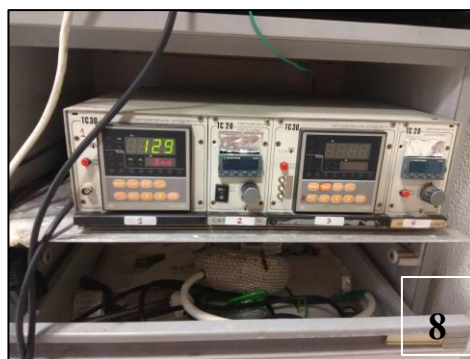
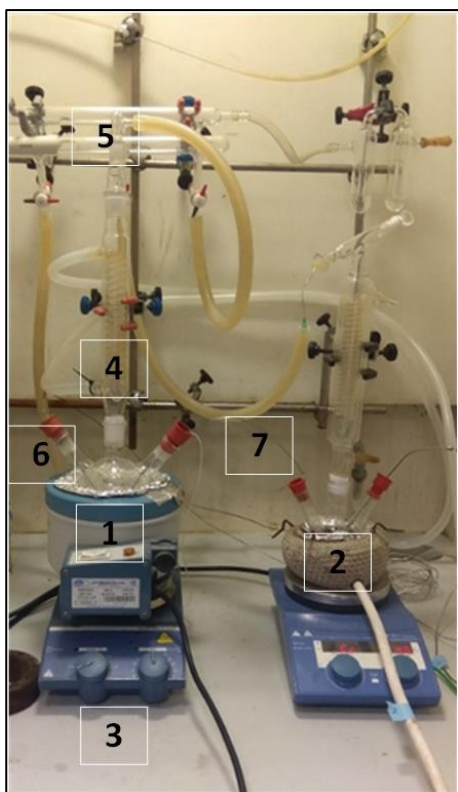


Figura 9: Equipos y disposición empleada en las síntesis de las NPs

2.1.3 Procedimiento experimental.

Para realizar la síntesis se usaron 2 matraces, uno (matraz A) en el que se dispondrá de la sal precursora junto al disolvente (difenil éter) y ácido oleico 90% y TOP como ligandos, y el otro matraz contendrá el reductor (1,2-dodecanodiol) junto con difenil éter. Es importante que el disolvente tenga una temperatura de ebullición superior a la máxima temperatura de reacción para que no se evapore y sea un obstáculo en la síntesis.

En la Tabla 2 se presentan los reactivos usados según las cantidades originales de la referencia usada en el trabajo [54].

Tabla 2: Productos químicos empleados y sus cantidades para la síntesis de nanopartículas bimetalicas Au-Co con relación molar 1:1 para una cantidad de 0,4 mmoles totales.

Tipo de producto	Producto	Cantidades para Au ₅₀ Co ₅₀	mmoles
Precursor	Au (O ₂ CCH ₃) ₃	0,0778 gr	0,2 mmol
	Sale metálica (99,99%) Co (CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	0,0499 gr	0,2 mmol
Disolvente	Difeniéter (99%)	40 mL Matraz A	-
		10 mL Matraz B	-
Agentes protectores o ligandos	Ácido oleico (90%)	0,128 mL	0,4 mmol
	TOP (90%)	0,225 mL	0,4 mmol
Reductor	1,2- Dodecanodiol (90%)	0,21 g	1 mmol

Ambos matraces son calentados a 80°C a vacío durante 30 minutos y con agitación, este calentamiento tiene como objetivo eliminar el agua procedente de los distintos compuestos.

Una vez retirado el agua se realiza el primer calentamiento del matraz A hasta aproximadamente 200°C, temperatura a la que se forman las NPs de Au, pero no las de Co, en este primer calentamiento en el matraz A el metal reacciona con el TOP formando el complejo Metal-TOP y apreciándose un cambio de color a un tono oscuro. Nada más alcanzada la temperatura (200°C) se inyecta rápidamente a través de una cánula la solución del matraz B al matraz A provocando una solución saturada que ayuda a la nucleación de las NPs, durante este calentamiento los dos matraces se saturan con N₂ para mantener una atmósfera inerte. En el segundo calentamiento la temperatura se aumenta hasta temperatura suficiente para que se forme el Co, temperatura que se ajusta en base a la experiencia y a los datos bibliográficos sobre la formación de NPs de cobalto. Con este calentamiento en dos etapas se pretende que se formen en primera instancia NPs de Au y posteriormente se recubran de Co formando la estructura core-shell.

El aumento de temperatura se realiza mediante un controlador de temperatura a razón de 10°C por minuto con termopares tipo K introducidos en el matraz y en la camisa calefactora para tener un buen control de la temperatura ya que, en una primera síntesis de prueba se observó que la transmisión de calor era deficiente, lo que dificultaba el control de la temperatura dentro del matraz. Controlando la temperatura en la camisa y en el

líquido del matraz obteníamos un correcto control ajustando adecuadamente la temperatura de la camisa para que el matraz alcanzase la temperatura requerida.

Una vez sintetizadas, la solución se introduce en tubos para centrifuga, se precipitan con etanol absoluto y se centrifugan a 18000 rpm durante 10 min a 20°C. Tras la centrifugación se retira el disolvente y se ponen las NPs en suspensión con una solución de un disolvente no polar y ácido oleico (10:1). Se usaron dos disolventes apolares distintos en las síntesis, hexano y tolueno.

En la Fig. 10 se muestra el método empleado esquematizado.

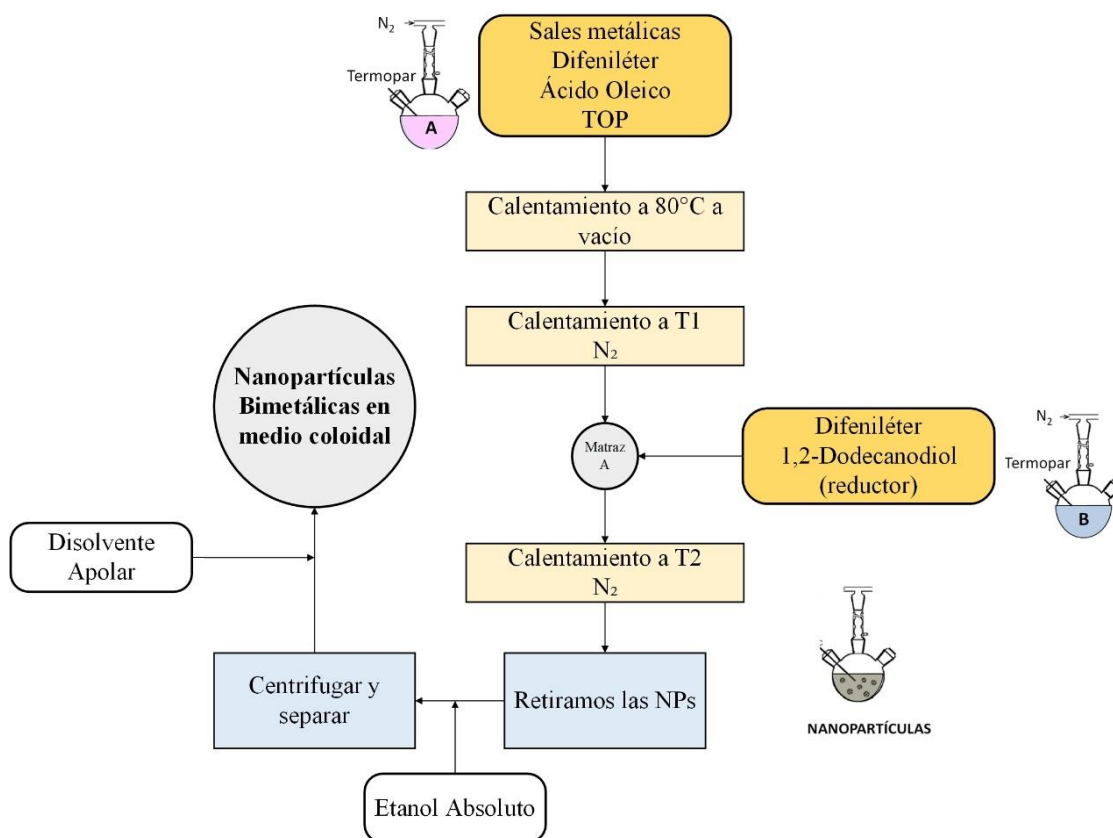


Figura 10: Esquema de la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Co.

En la Tabla 3 se presentan los rangos de las condiciones de operación empleadas en la síntesis de las NP's, donde se muestra la temperatura de inyección del reductor y el primer y segundo calentamiento de reacción.

Tabla 3: Rangos de temperaturas y tiempos empleados para las síntesis

NPs	Temperatura inyección		Calentamiento 1		Calentamiento 2	
	Matraz A (°C)	Matraz B (°C)	T1 (°C)	Tiempo (min)	T2 (°C)	Tiempo (min)
Au-Co	200 - 210	80	200 - 210	30 - 60	240 - 290	30 - 60

2.2 Preparación de los sistemas catalíticos.

Se prepararon sistemas catalíticos bimetalicos de Au-Co. El método usado en el presente trabajo fue el método de impregnación de la solución coloidal. Una vez sintetizadas las nanopartículas y estabilizadas en medio coloidal, se impregna sobre el soporte por humectación incipiente. Los soportes usados para preparar el catalizador fueron el Nitruro de Boro y Carburo de silicio, ambos soportes se impregnaron con la solución coloidal que contiene las nanopartículas. Tras la impregnación del soporte se elimina el disolvente secando en la estufa a 120 °C, quedando las nanopartículas homogéneamente dispersas sobre él. Una vez secado, el catalizador es calcinado en un horno, en presencia de aire, a 500 °C durante aproximadamente 1 hora con el objetivo de eliminar los compuestos orgánicos presente en el catalizador, el carbono presente a estas temperaturas reacciona formandose dióxido de carbon. Todo este proceso es llevado a cabo para proceder a la limpieza del catalizador de posibles residuos orgánicos procedentes de la síntesis de las NPs, favoreciendo que el metal activo se encuentre totalmente expuesto para obtener un mejor rendimiendo de la actividad catalítica de sicho sistema. El procedimiento queda resumido en la Fig. 11.

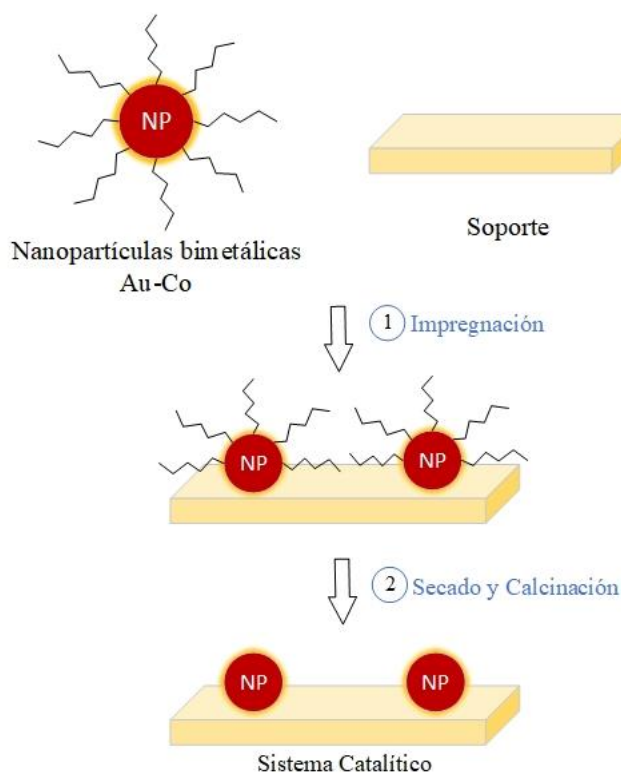


Figura 11: Preparación del sistema catalítico por impregnación.

2.3 Técnicas de caracterización.

Nuestro objetivo ha sido la caracterización de las propiedades físico-químicas de los sistemas catalíticos bimetálicos de Au-Co mediante diversas técnicas de caracterización como:

2.3.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica importante para analizar superficies submicrométricas, que puede proporcionar información morfológica y topográfica, da imagen de la muestra en 2 dimensiones con una resolución de 0,5 nm.

La base del microscopio electrónico de barrido (SEM) radica en que los electrones emitidos por el cátodo de tungsteno pasan a través de una columna, en la que se ha creado un vacío de aproximadamente 10^{-7} Torr. En la columna, el haz inicial se concentra por una serie de lentes electromagnéticas reduciendo su diámetro, de aproximadamente 25,000-50,000 nm hasta aproximadamente 10 nm; es decir. A la vez, la intensidad de la corriente va disminuyendo de aproximadamente 10^{-14} A hasta 10^{-10} / 10^{-12} A reduciendo el número de electrones primarios [55].

Para obtener una imagen con un microscopio electrónico de barrido, la superficie de la muestra sólida se escanea con un haz de electrones muy delgado y de alta energía (hasta 30 kV). Como resultado, se generan varios tipos de señales por: retrodispersión, electrones secundarios y Auger, fluorescencia de rayos X y otros fotones de baja energía. Todas estas señales pueden usarse para estudios de superficie, pero las más comunes son las correspondientes a la retrodispersión y los electrones secundarios [56]

La mayoría de los electrones secundarios (SE) provienen de una capa superficial delgada de aproximadamente 50 a 100 Å, por lo que pueden proporcionar información sobre la morfología de la muestra. Por otro lado, la señal de electrones retrodispersados (BSE) proviene de un tipo de choque elástico, por lo que su energía es del mismo orden de magnitud que la energía correspondiente a los electrones en el haz incidente. La sección transversal efectiva de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los elementos en la muestra, por lo que la imagen obtenida proporciona información sobre su composición y poca información sobre la morfología de la superficie [56]

El microscopio usado en el trabajo es el microscopio de emisión de campo Hitachi S-5200. El microscopio estaba compuesto de un filamento de emisión de campo, un voltaje de aceleración de 5 kV y una corriente de emisión de 10 mA. Todo el sistema estaba en estado de vacío. $6.67 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr). Para la preparación de la muestra, se usó una rejilla de cobre (para hacerla conductora) y se depositó sobre ella una película de colodión (nitrocelulosa). Posteriormente, la rejilla se impregna con una suspensión de etanol que contiene una muestra en polvo, lista para el análisis microscópico.



Figura 12: Microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Hitachi S-5200.

El SEM se usó para determinar el tamaño y distribución de tamaños de los catalizadores de las NP's soportadas. En la Fig. 12 se muestra el microscopio usado en el trabajo.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra muy fina. Los electrones colisionan con la muestra y esta, en función del tamaño y tipo de átomos presentes provoca la dispersión selectiva de los electrones, dando lugar a una gama entre electrones dispersados y los que atraviesan la muestra directamente. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un semiconductor fotoeléctrico de dos dimensiones digital que puede tener miles de aumentos con una definición elevada. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones que llegan a la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión incluye:

- e) Cañón electrónico, que genera un haz de electrones, que es acelerado por electricidad estática a unos pocos cientos de kV.
- f) Un sistema de lentes de condensadoras que enfoca el haz de electrones en la muestra, dando una gran gama de intensidad reduciendo el área iluminada a la muestra
- g) Objetivo, que es la lente con mayor importancia en el microscopio, es responsable de que, tras pasar el haz por la muestra, formar la imagen.
- h) El sistema de lente del proyector se utiliza para agrandar la imagen y proyectarla en la pantalla

fluorescente. El vacío de todo el sistema es $6.67 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr).

La imagen TEM puede describirse de acuerdo con la teoría de la óptica ondulatoria propuesta por Abbe. Cuando una onda plana incide en una muestra delgada, las ondas de la muestra que salen con el mismo ángulo se enfocan en el lente objetivo en su plano focal, formandose un diagrama de difracción de Fraunhofer en este plano. Después del plano, la interferencia generada por la onda reconstruye la onda del objeto en el plano de la imagen y tiene información sobre la estructura de la muestra [56].

En este trabajo, se utilizó un microscopio Philips CM 200 (Fig. 13), con una fuente de electrones LaB6, un potencial de aceleración de 200 kV y una resolución entre puntos de 0.24 nm.



Figura 13: Microscopio electrónico de transmisión modelo Philips CM 200 empleado en esta investigación.

Para obtener las imágenes, la muestra de nanopartículas en el medio coloidal se disolvió previamente en un solvente orgánico (hexano o tolueno), y luego se depositó en forma de gotas en una rejilla circular de cobre con un diámetro de 3 mm, sobre la cual se había depositado el pegamento antes. Después de evaporar el disolvente, se puede observar la muestra.

2.3.3 Oxidación a temperatura programada (TPO)

La técnica de *oxidación a temperatura programada* es un método de caracterización que proporciona información sobre la reducibilidad tanto de las fases activas como del soporte en función de la temperatura.

El dispositivo experimental que se ha empleado en este trabajo para las medidas de TPO se representa esquemáticamente en la Fig. 14.

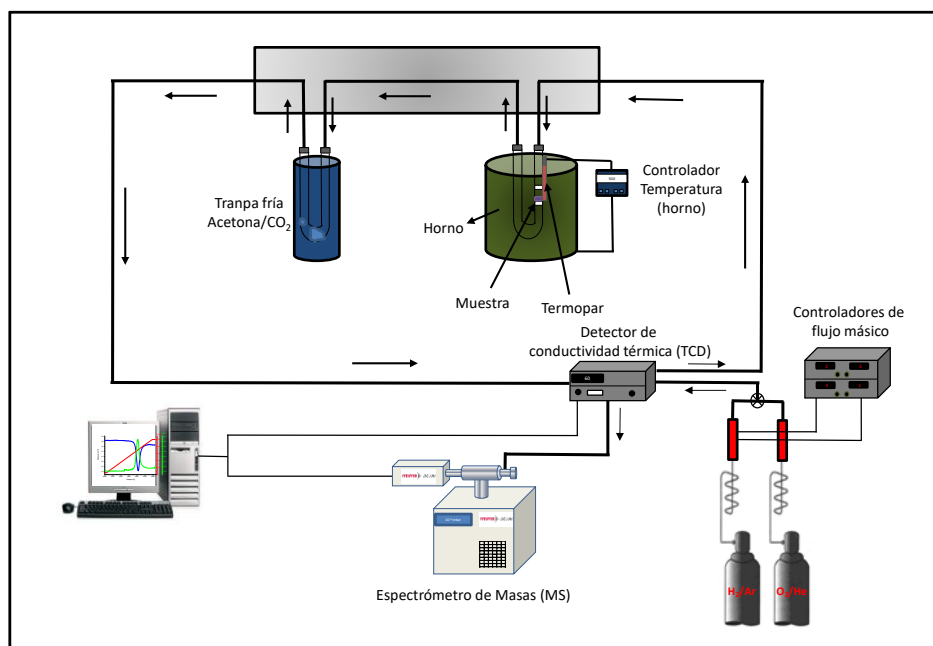


Figura 14: Esquema del dispositivo experimental usado para realizar los experimentos de Reducción/oxidación a temperatura programada (TPO).

El sistema consta de unos controladores de flujo másico (*Bronkhorst Hi Tec*) del caudal adecuado para la experiencia, el gas pasa a través de un reactor tubular de cuarzo en forma de U de 1.28 cm (3/8 de pulgada) de diámetro, en el que se deposita la muestra sobre lana de cuarzo, que asegura que la muestra se encuentre a la altura del termopar tipo K; un horno tubular de 5 cm de diámetro interno equipado con un controlador de temperatura programable, modelo *Euroterm 2409*. El sistema dispone además de una trampa fría de Acetona/CO₂ a la salida del reactor. Una caja equipada con dos válvulas de cuatro vías, permite puentear o conectar en serie el reactor y la trampa fría con el resto del sistema. El consumo de H₂ (u O₂ dependiendo del caso) se sigue a través de un *detector de conductividad térmica (TCD)*, *Konik* modelo *KNK 319595*, equipado con 4 filamentos de Au/W formando un puente de Wheastone que se encuentra termostatzado a 60 °C y con una corriente de filamento de 17 mA, posee un tiempo de respuesta de 0.5 segundos y responde a variaciones en la conductividad térmica del gas analizado. A la salida del TCD, se halla conectado en serie un Espectrómetro de Masas (MS) cuadrupolar *Prisma QMS-422 de Balzers Pfeiffer*, con la posibilidad de medir en un intervalo de masas de 1 a 100 *uma*, dotado de un detector *Faraday* y un *Channeltron* con un límite de detección de $5 \cdot 10^{-12}$ y 10^{-14} mbar respectivamente. La presión máxima de trabajo es de $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. La fuente de ionización consta de dos filamentos de iridio toriado trabajando a 10 mA y 300 A. El sistema posee una bomba turbomolecular conectada a una bomba rotatoria para la evacuación de la cámara de medida, capaz de alcanzar una presión residual de 10^{-9} mbar. La muestra gaseosa a analizar es introducida mediante un tubo capilar de aproximadamente 1 m de longitud, conectado a la cámara de medida mediante una llave cuya apertura permite la entrada de la muestra gaseosa en el espectrómetro. El cuadrupolo permite medir en forma de barrido analógico y en intensidad iónica frente al tiempo, con un máximo de 64 canales de medida. También es posible trabajar en modo cuantitativo previa calibración del equipo. La electrónica posee un convertidor analógico-digital que permite controlar dos entradas analógicas simultáneamente, utilizadas para motorizar la temperatura del horno y de la señal del TCD. El espectrómetro se controla mediante un ordenador con el programa *Balzers Quadstar 422/V6.0*. Los espectros de masas se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos mediante un bombardeo electrónico, esto hace que se muevan rápidamente en presencia de un campo magnético y finalmente se separan en función de su relación masa/carga (m/q). La espectrometría de masas nos proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras con una alta sensibilidad.

La mezcla de reacción generada por los controladores de flujo másico pasa directamente a la cámara del TCD

donde se encuentran los electrodos de referencia, de ahí entra en la caja donde se encuentran las dos válvulas de 4 vías y dependiendo de la posición de estas, pasará por el reactor y/o la trampa fría (esta retiene el agua formada en el proceso de reducción y así se evita que pase al TCD y al espectrómetro de masas). Tras esto, el gas pasa por la segunda cámara del TCD donde se encuentra el otro par de electrodos y de ahí al espectrómetro de masas. Las salidas analógicas del controlador de temperatura y del TCD, se encuentran conectadas a un convertidor analógico-digital integrado en el espectrómetro de masas. El programa de control del propio espectrómetro de masas, recibe los datos del convertidor analógico-digital, y del cuadrupolo, lo que permite tratar los datos simultáneamente.

Para las medidas experimentales de oxidación a temperatura programada, se ha empleado un flujo de 100 mL/min de O_2/He (3% vol. de O_2) con una velocidad de calentamiento de 10 °C, para evitar la alta difusividad del O_2 y favorecer el registro de la señal de oxidación [57]. La temperatura fue elevada hasta 500 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Tras este calentamiento, la muestra se dejó enfriar en la mezcla de reacción hasta alcanzar temperatura ambiente.

2.4 Procedimiento para las experiencias de actividad catalítica.

Las experiencias no se pudieron realizar a causa de la declaración del estado de alarma originado por la pandemia del Covid-19. El procedimiento que se iba a llevar a cabo es el siguiente:

La reacción se realiza en un reactor tubular de cuarzo de 0.9 cm de diámetro interno en forma de “U”, en el que se introduce el catalizador en lana de cuarzo. El reactor tubular de cuarzo se encuentra dentro de un horno de acero inoxidable, con un termopar incorporado para controlar la temperatura. Los reactivos, CO (1%) y O_2 (3%) en He se introducen en el reactor utilizando controladores de flujo másico (Marca: Bronkhorst HiTec) a razón de un flujo total de 30 mL/min. Las reacciones se llevaron a cabo desde 0 °C hasta 250 °C, con calentamientos de 10 °C/min, y enfriadas luego en la misma mezcla gaseosa.

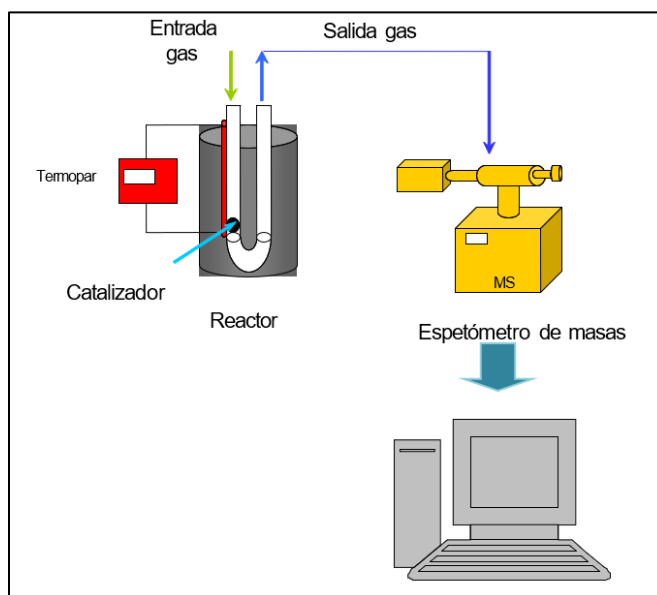


Figura 15: Esquema del dispositivo experimental para la medida de la actividad catalítica.

El análisis de los reactivos y productos de reacción se realiza mediante espectrometría de masas cuadrupolar Prisma QMS de Pfeiffer Vacuum con posibilidad para medir en el intervalo de masa 1 a 100 umas, dotado de un detector Faraday y un “*channeltron*” con un límite de detección de $5 \cdot 10^{-12}$ y 10^{-14} Torr respectivamente. La presión máxima de trabajo es de $1 \cdot 10^{-4}$ Torr. La fuente de ionización consta de dos filamentos de iridio toriado trabajando a 10 mA y 300 V. El sistema posee una bomba turbomolecular conectada a una bomba rotatoria para la evacuación de la cámara de medida, capaz de alcanzar una presión residual de 10^{-9} Torr. La muestra gaseosa a analizar es introducida mediante un tubo capilar termostatzado a 170 °C de un metro de longitud, conectado a la cámara de medida mediante una llave termostatzada cuya apertura permite la entrada de la muestra en el espectrómetro sin fraccionar la mezcla. También es posible trabajar de modo cuantitativo previa calibración del equipo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las Nanopartículas.

Se llevaron a cabo diferentes modificaciones de la reacción de reducción [21][58], siguiendo el procedimiento experimental explicado en el capítulo anterior. Se cambiaron parámetros de operación y se usaron distintas cantidades de reactivos para posteriormente caracterizar las nanopartículas obtenidas. Las distintas modificaciones que se llevaron a cabo en la síntesis, se realizaron con el objetivo de ajustar experimentalmente los parámetros para así estudiar la composición, forma y tamaño. El fin es obtener las características deseadas para formar el catalizador objeto del presente trabajo. En la Tabla 4 se muestran las síntesis realizadas.

Tabla 4: Síntesis realizadas durante el trabajo.

Composición	Información
Au ₅₀ Co ₅₀	Cantidades originales
Au ₆₅ Co ₃₅	Cantidades originales
Au ₅₀ Co ₅₀	Modificación en disolvente, ligandos y reductor
Au ₆₅ Co ₃₅	Modificación en disolvente, ligandos y reductor
Co ₁₀₀	Sal precursora: Co (CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O
Co ₁₀₀	Sal precursora: Co (II) 2,4-Pentanodionato
Au ₆₅ Co ₃₅	Modificación en disolvente, ligandos y reductor, en la sal metálica de Co y condiciones de temperatura y tiempo. Sal precursora de Co: Co (II) 2,4-Pentanodionato
Au ₇₅ Co ₃₅	Modificación en disolvente, ligandos y reductor, en la sal metálica de Co y condiciones de temperatura y tiempo. Sal precursora de Co: Co (II) 2,4-Pentanodionato

Se realizaron unas primeras síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Co según las cantidades originales (ver Tabla 3) con distintas composiciones de precursores (Au₅₀Co₅₀ y Au₆₅Co₃₅) siendo el total 0,4 mmoles y

usando acetato de cobalto (II) como sal precursora de cobalto. Las primeras síntesis se realizaron para ajustar los parámetros, así como observar los fallos y necesidades de la síntesis para obtener las NPs buscadas. Se observó mediante SEM que las NPs formadas tenían un tamaño superior al deseado, además formado agregados entre ellas y con poca presencia de cobalto en forma de shell observado en el EDX (ver Fig. 16 y 17).

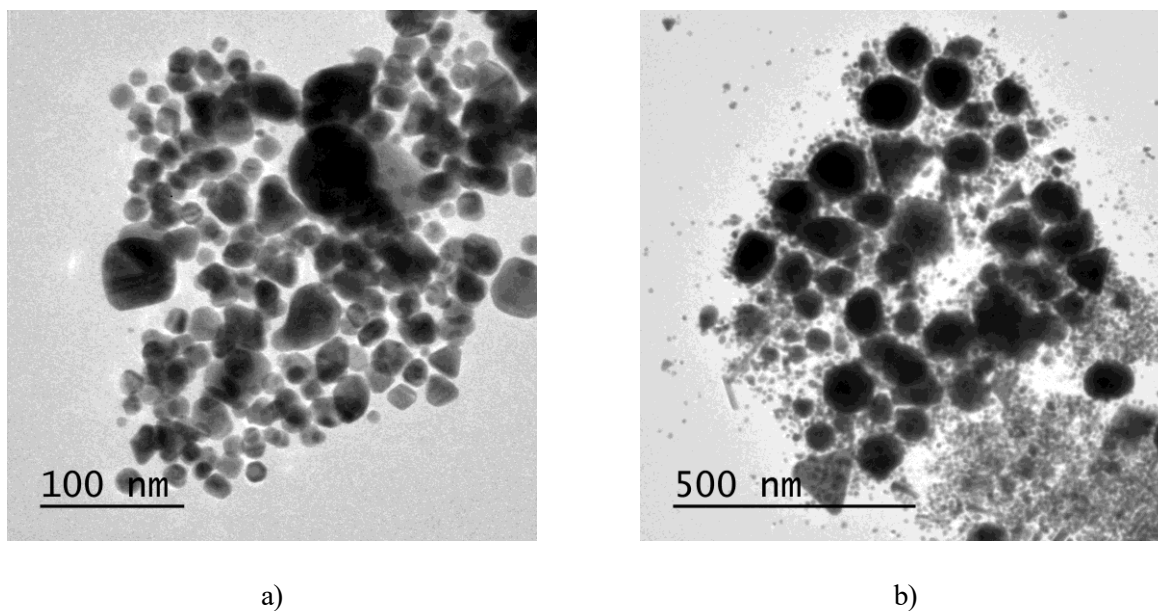


Figura 16: Imagen SEM de las síntesis a) $\text{Au}_{50}\text{Co}_{50}$ (izquierda) y b) $\text{Au}_{65}\text{Co}_{35}$ (derecha).

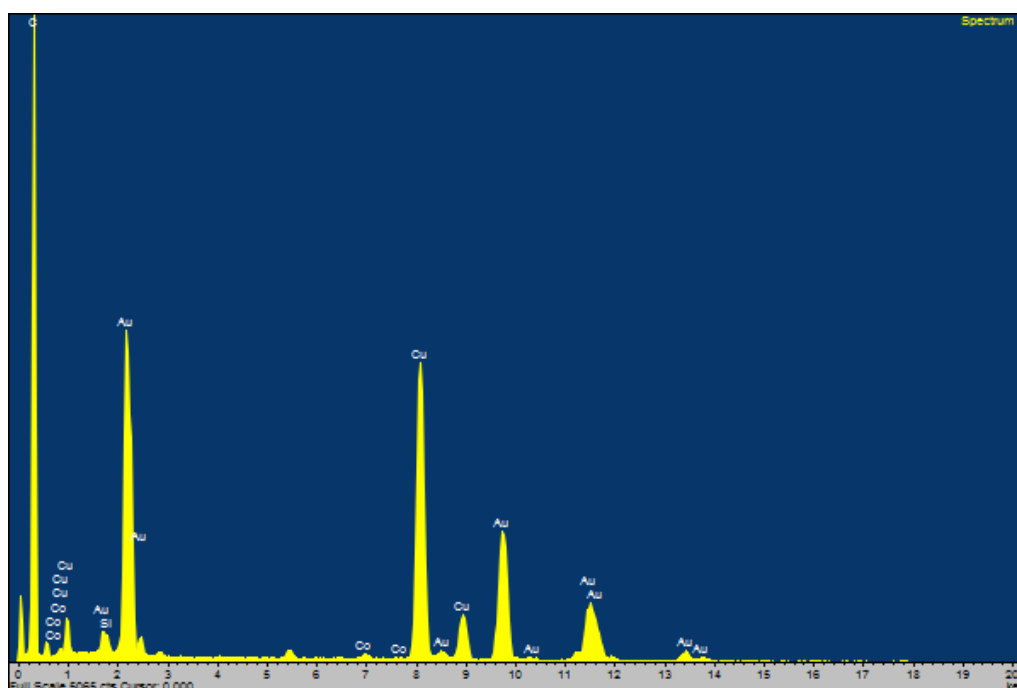


Figura 17: Análisis elemental (EDX) síntesis Au-Co (50:50)

Se procedió a realizar más síntesis aumentando las cantidades del disolvente, ligandos y reductor al doble de su cantidad molar, además de algunos cambios en cuanto al proceso. El objetivo de dichas modificaciones era estudiar cómo afectaban al tamaño y forma. Se obtuvieron mejores tamaños (en torno a 10 nm) y formas más esféricas (ver Fig. 18) con el aumento al doble del reductor, disolvente y ligandos. También se ajustaron mejor las temperaturas y tiempos de reacción. Una vez formadas, al centrifugar y añadir hexano y ácido oleico (10:1) para mantener las NPs en suspensión se observó que se mantenían poco tiempo en suspensión y precipitaban.

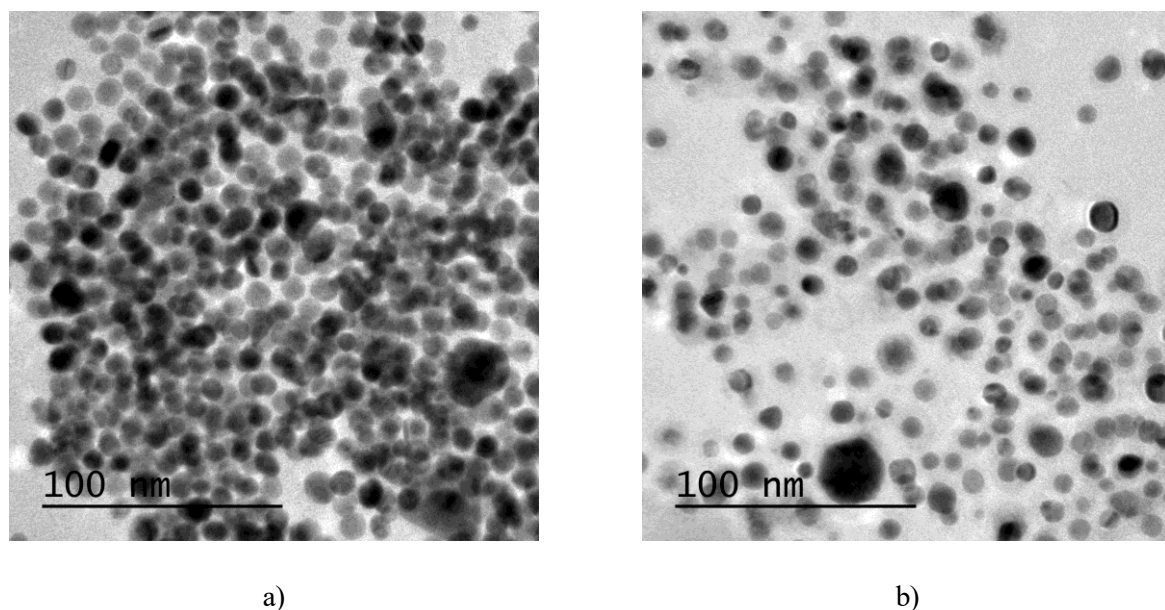


Figura 18: Imagen SEM de la síntesis inversa (izquierda) y $\text{Au}_{65}\text{Co}_{35}$ aumentando los reactivos (derecha)

Para solventar el problema de la nula presencia de cobalto en forma de shell en las NPs se procedió a realizar dos síntesis de NPs monometálicas de cobalto. Las síntesis se llevaron a cabo en las mismas condiciones, la única diferencia se encontraba en la sal de partida, así una de las síntesis de NPs de Co se llevó a cabo con la sal, de acetato de cobalto y la otra con Co (II) 2,4-pentanodionato. Durante las síntesis se observó que, al incrementarse la temperatura, en la síntesis llevada a cabo con la sal de Co (II) 2,4-pentanodionato, ésta se disolvía completamente mientras que la síntesis llevada a cabo con el acetato, no se lograba su disolución, por lo que se optó por usar la sal que lograba disolverse ya que es un factor limitante para que la síntesis de las NPs pueda ser eficiente. Debido a esta limitación que tenía el acetato, se procede a llevar a cabo las síntesis posteriores con la sal Co (II) 2,4-pentanodionato ya que se lograba una total solución en el disolvente empleado en la síntesis de las NPs. Además, gracias a este estudio pudimos corroborar el problema de las síntesis anteriores en las que no había presencia de cobalto en las NPs sintetizadas.

Para las síntesis de las NPs bimetalicas de Au-Co estudiadas en este trabajo, se tuvo en cuenta la síntesis de referencia [54] pero llevando a cabo algunas modificaciones. Estas modificaciones fueron: (1) Añadir el doble de disolvente, ligandos y reductor, favoreciendo los mecanismos de nucleación y agregación de las NPs, (2) aumento de la temperatura de la síntesis para así fomentar la formación de cobalto y (3) aumento del tiempo de reacción a 1 hora, (30 min más que la síntesis original) para favorecer la síntesis de las NPs bimetalicas. Todos los parámetros comentados fueron ajustados gracias a los estudios previos llevados a cabo para la síntesis de las NPs bimetalicas.

Tras las modificaciones, anteriormente comentadas, llevadas en las síntesis de las NPs, se obtuvieron resultados más satisfactorios, obteniendo NPs de tamaños comprendidos entre 8 ± 2 nm, sin agregados y con presencia de cobalto.

Además de controlar el tamaño, forma y composición de las NPs bimetálicas de Au-Co, se estudió un factor adicional y es la estabilidad que las NPs sintetizadas presentaban en medio coloidal. Para ello se estudiaron el efecto de varios disolventes que favorecieran la estabilidad coloidal de las NPs sintetizadas, uno de los objetivos de este trabajo. Para el estudio de dicha estabilidad coloidal se estudiaron dos disolventes no polares, el hexano y el tolueno. Como podemos observar en la Fig 19, las NPs de Au-Co, se mantienen formando un coloide, además con el color característico del Au en tamaño nanométrico, en el disolvente tolueno (Fig 19 derecha), mientras que como se puede observar como en la Fig 19 izquierda en la que las Nps se encuentran dispersas en hexano, las NPs precipitan, no formando un coloide que era nuestro objetivo. Este estudio nos llevó a utilizar el tolueno como diolvente para mantener nuestras NPs sintetizadas en solución coloidal, tal y como nosotros necesitábamos para conservar dichas NPs para posteriormente depositarlas en el soporte y sintetizar nuestro sistema catalítico.

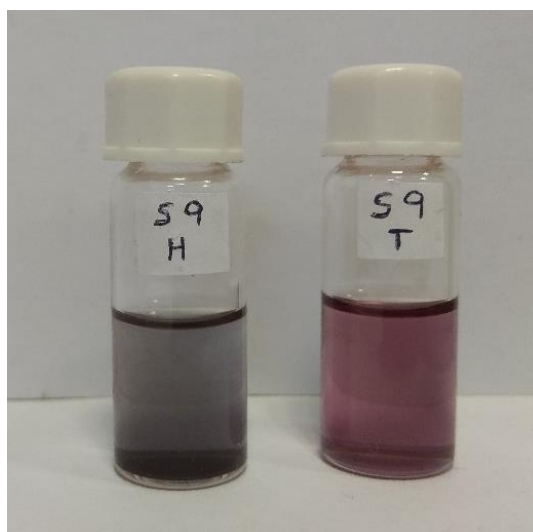


Figura 19: a) Imagen TEM de las nanopartículas Au-Co y b) suspensión en distintos disolventes no polares. Hexano (izquierda) y Tolueno (derecha).

Finalmente, y con todos los estudios previos llevados a cabo, procedemos a la síntesis de las NPs que finalmente vamos a formar y que posteriormente vamos a usar para sintetizar nuestros sistemas catalíticos. En la Tabla 5, se encuentran de forma detallada las cantidades empleadas para las síntesis de las nanopartículas bimetálicas Au-Co de composición 75:25.

Tabla 5: Productos químicos y cantidades de la síntesis Au-Co (75:25)

Agentes	Productos	Relación molar	Au ₇₅ Co ₂₅ (0,4 mmol)	
Sal Metálica	Au (CH ₃ COO) ₃	0,5	0,112227 g	0,3 mmol
	Co (II) 2,4-Pentanodionato	0,5	0,025714 g	0,1 mmol
Disolvente x 2	Difeniléter 99% [Matraz A]	-	80 mL	
	Difeniléter 99% [Matraz B]	-	25 mL	
Surfactante x 2	Ácido Oleico (90%)	1	0,256 mL	0,8 mmol
Agente complejante x 2	Trioctilfosfina TOP (90%)	1	0,450 mL	0,8 mmol
Reductor x 2	1,2-Dodecanodiol (90%)	2,5	0,4 g	1 mmol

Las condiciones experimentales empleadas para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas Au-Co de composición 75:25 fueron optimizadas, como se ha comentado previamente, y son recogidas en la Tabla 6.

Tabla 6: Temperaturas y tiempos de reacción de las síntesis empleadas.

NPs	Temperatura inyección		Calentamiento 1			Calentamiento 2		
	Matraz A	Matraz B	T1 (°C) Matraz	T1 (°C) Camisa	Tiempo reacción (min)	T2 (°C) Matraz	T2 (°C) Camisa	Tiempo reacción (min)
Au@Co	215	80	215	235	60	250	300	60

Además, en la Fig. 20, se muestra un esquema de las condiciones de operación llevadas a cabo para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas Au-Co de composición 75:25.

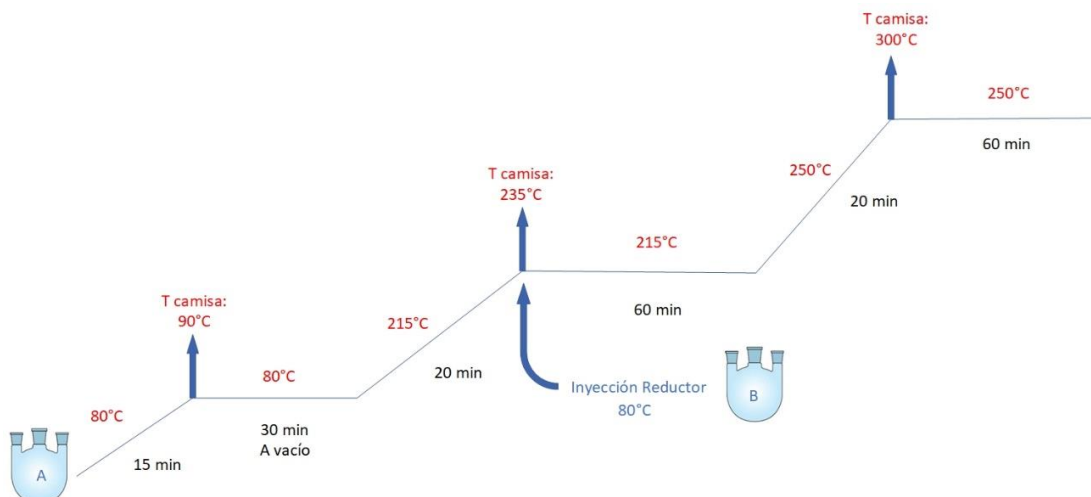


Figura 20: Esquema de las condiciones de operación de la síntesis final.

Una vez sintetizadas las NPs bimetálicas de Au-Co por el método de reducción química a alta temperatura, se obtuvo la disolución coloidal Au-Co (75:25). Estas NPs, fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el objetivo de estudiar su tamaño, forma y dispersión de éstas. Como podemos observar en la Fig 21, se obtienen nanopartículas con una geometría esférica con una posible estructura de tipo *core-shell*, donde el *core* es de Au y el *shell* de Co.

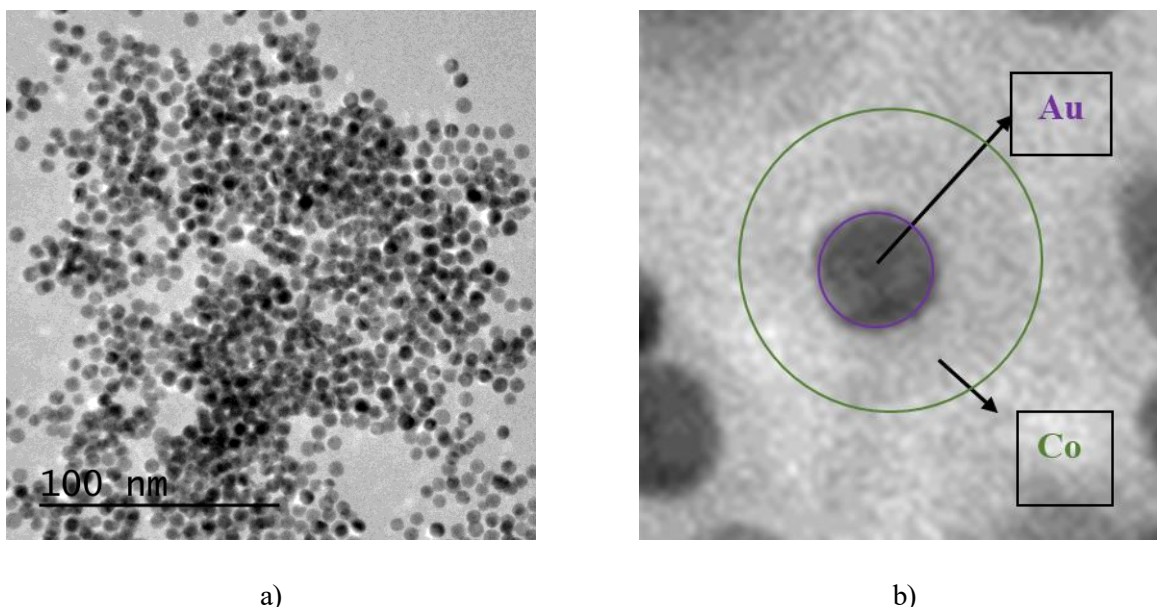
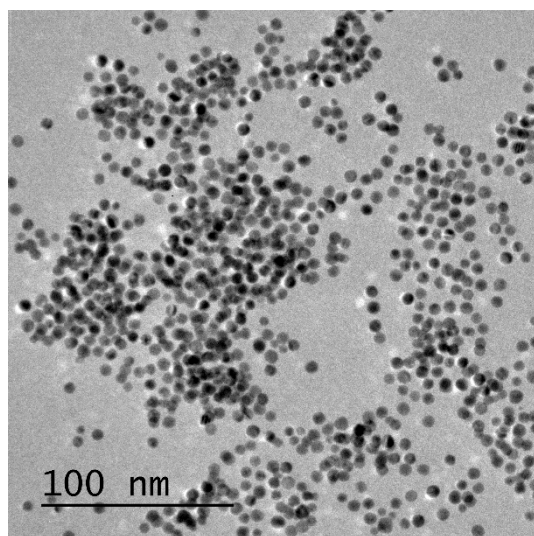
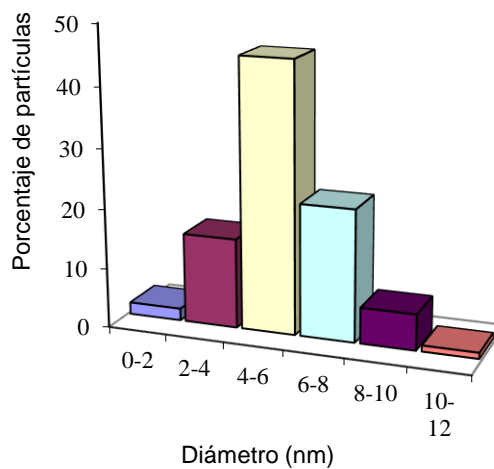


Figura 21: a) Imagen TEM nanopartículas Au@Co y b) estructura core-shell

Las NPs de Au-Co tienen un tamaño medio de 8 ± 2 nm (ver Fig. 22). Podemos con esto concluir que el método de síntesis ha sido efectivo obteniendo NPs con el tamaño deseado además de obtener una distribución de tamaño homogénea y una buena dispersión coloidal, no observándose agregados de NPs.



a)



b)

Figura 22: NPs Au-Co (75:25) con escala de a) 50 nm y b) 100 nm

Además, estas NPs fueron caracterizadas mediante dispersión de energía de rayos X (EDX) con el fin de estudiar los elementos presentes. Como podemos observar en la Fig 23, podemos confirmar la presencia de oro y cobalto en las NPs.

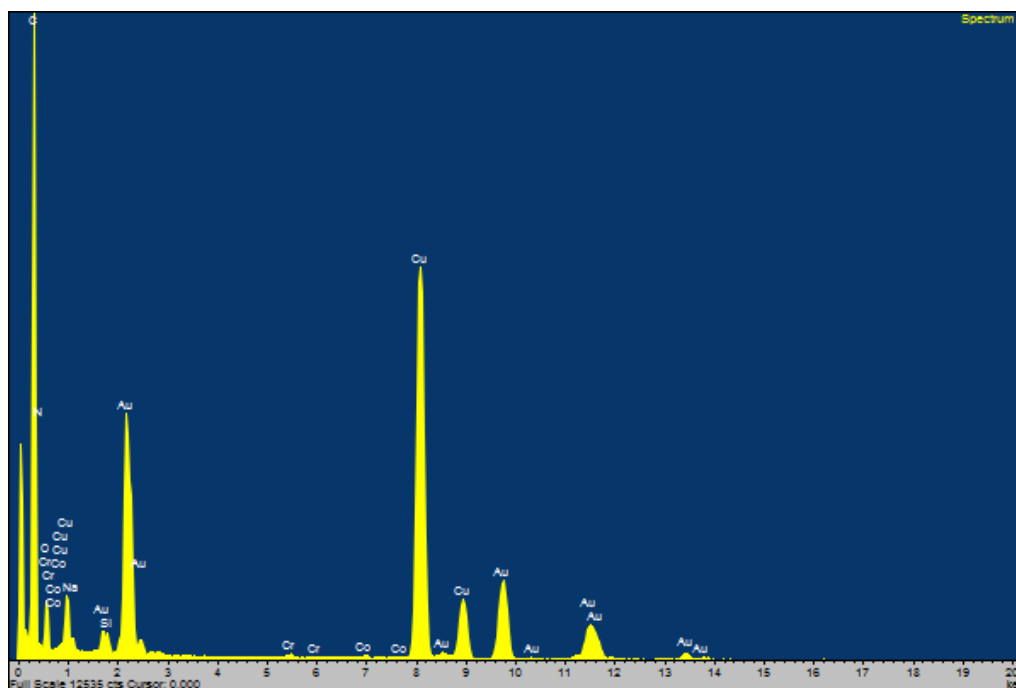


Figura 23: Análisis elemental (EDX) síntesis Au-Co (75:25)

Por tanto, podemos concluir que el método de síntesis empleado ha sido optimizado y nos ha permitido ha permitido obtener nanopartículas con tamaño, forma y composición controlada.

3.2 Caracterización de los Sistemas Catalíticos.

El objetivo del estudio de la morfología de los sistemas catalíticos mediante SEM, fue comprobar que la preparación de los sistemas ha sido eficaz, es decir, que las nanopartículas que constituyen la fase activa del sistema catalítico se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el soporte. Posteriormente se buscó verificar si durante el proceso de calcinación del sistema catalítico, la fase metálica había sufrido algún proceso de aglomeración o enterramiento o si aparecían cambios morfológicos en el soporte o presencia de restos carbonosos que pudieran haberse formado a partir del disolvente (tolueno) o del surfactante (ácido oleico) empleado para la estabilización de la suspensión de las nanopartículas.

Por ello, previamente a la calcinación de los sistemas catalíticos, se realizó un estudio mediante oxidación a temperatura programada (flujo de 100 mL/min O_2/He (25% vol. O_2), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Adicionalmente, como parte del protocolo experimental, en todos los sistemas catalíticos, siempre se verificó mediante SEM que las nanopartículas no habían sufrido aglomeración ni crecimiento de tamaño tras su calcinación.

Así, en la Fig. 24 se presenta la curva de oxidación a temperatura programada (TPO) de uno de los sistemas catalíticos (Au-Co/NB), bajo las condiciones anteriormente mencionadas. Como puede observarse en la Fig. 24, el sistema empieza a consumir O_2 y, a formar CO_2 , a aproximadamente 230 °C, debido a la combustión de los restos carbonosos, finalizando el proceso de calcinación antes de llegar a 500 °C. Debido a ello, se fijó la temperatura de 500 °C como temperatura de calcinación. Asimismo, conviene recordar que el NB utilizado no sufre cambios texturales ni morfológicos significativos por debajo de dicha temperatura gracias a las propiedades del soporte.

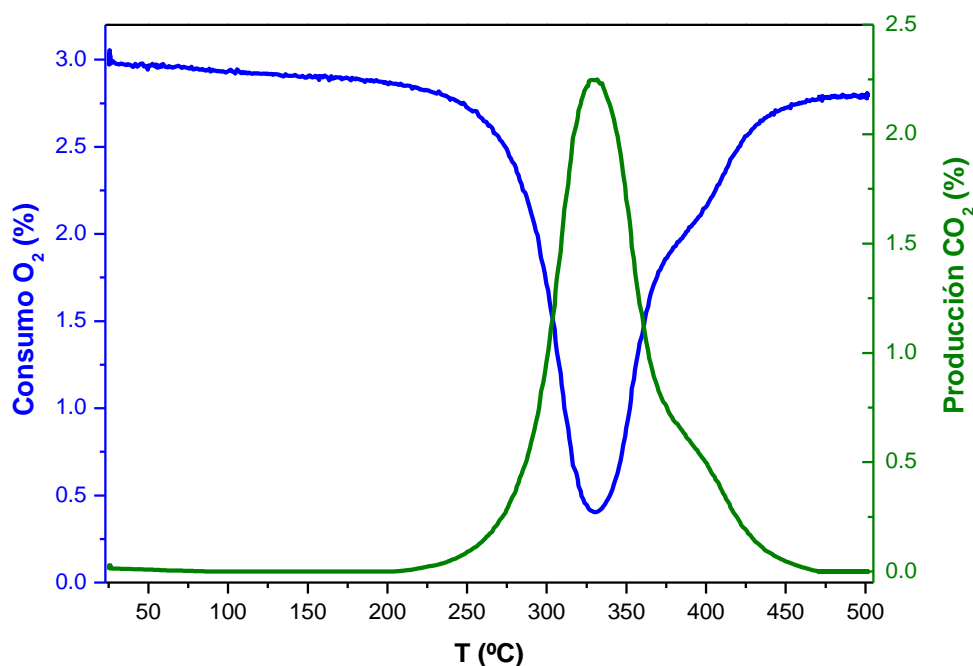


Figura 24: Curvas de oxidación a temperatura programada, TPO, del sistema catalítico Au-Co/NB, que han sido consideradas representativas de los demás sistemas catalíticos.

Una vez preparadas las NPs y depositadas en los soportes soportes (CSi y NB) mediante el método de humectación incipiente como hemos comentado anteriormente, los sistemas catalíticos fueron caracterizados mediante SEM antes y después de la calcinación a 500 °C. Como hemos comentado anteriormente, los soportes usados para desarrollar los sistemas catalíticos son el CSi y NB.

3.2.1 Sistemas Catalíticos Au-Co/NB

En la Fig. 25, se presentan dos imágenes SEM, correspondientes al sistema Au-Co/NB tras la impregnación de las nanopartículas (a), y tras ser sometido al proceso de calcinación (b).

En la Fig. 25.a, se observa que el sistema catalítico tras el proceso de impregnación de las NPs Au-Co, éstas se encuentran distribuidas sobre el soporte y mantienen un tamaño similar al que tenían cuando se encontraban en solución coloidal.

En la imagen SEM de la Fig. 25.b, tras calcinación, puede observarse que las nanopartículas metálicas han aumentado de tamaño como consecuencia del aporte de energía por el tratamiento térmico.

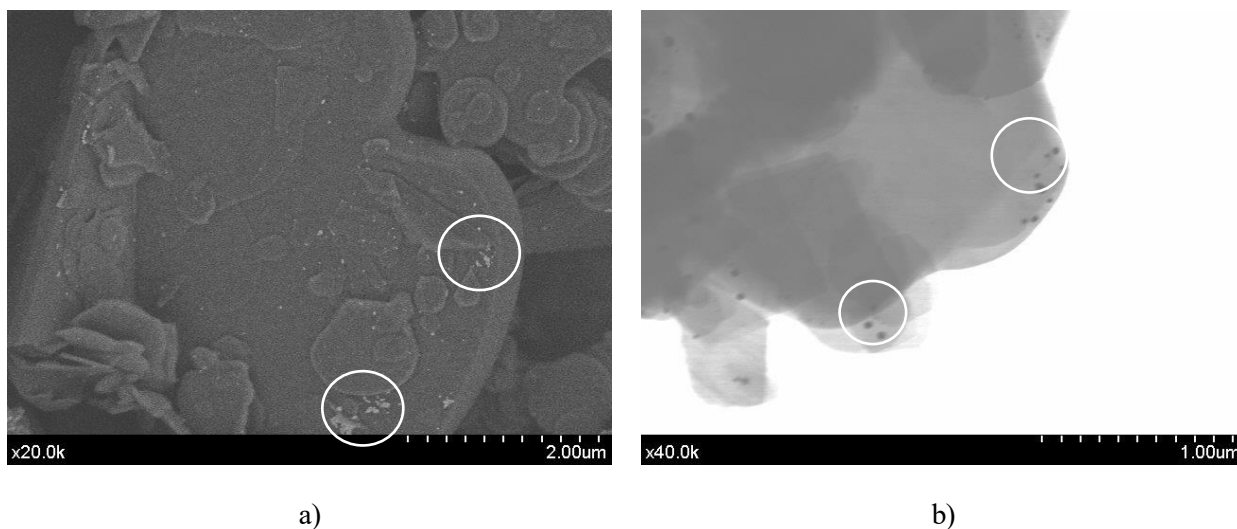


Figura 25: Imagen SEM a) con electrones secundarios de la muestra Au-Co/NB sin calcinar x20 y b) con electrones retrodispersados calcinadas 500°C/1 hora x40.

3.2.2 Sistemas Catalíticos Au-Co/SiC

En la Fig. 26, al igual que con el soporte anterior, se presentan dos imágenes SEM, correspondientes al sistema Au-Co/SiC tras la impregnación de las nanopartículas, y tras ser sometido al proceso de calcinación.

En la Fig. 26.a, se observa que, en el sistema catalítico tras el proceso de impregnación, las nanopartículas metálicas se encuentran distribuidas por el soporte y con cierta aglomeración en algunas zonas.

En la imagen SEM tras la calcinación de la Fig. 26.b, puede observarse que las nanopartículas metálicas siguen dispersas sobre el soporte, si bien su tamaño ha aumentado formando ciertos agregados mayores como consecuencia del tratamiento térmico.

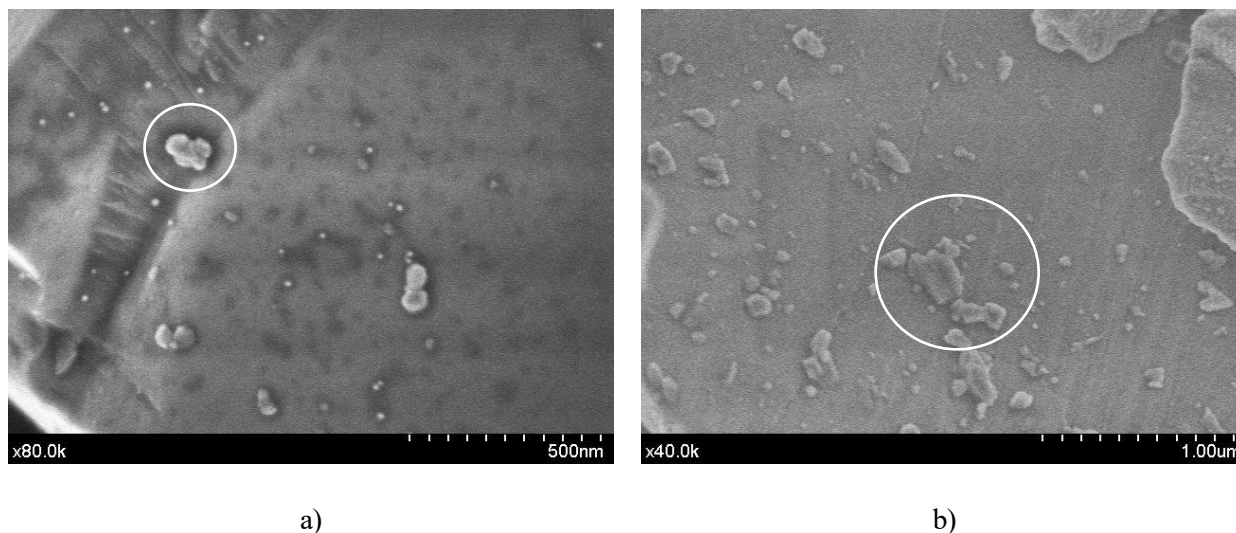


Figura 26: Imagen SEM con electrones retrodispersados de la muestra Au-Co/SiC a) sin calcinar y b) calcinadas 500°C/1 hora.

Por tanto, puede decirse que el proceso de calcinación ha sido en parte efectivo, sin embargo, es mejorable debido al aumento apreciable del tamaño que experimentan las nanopartículas, así como la aglomeración en algunas zonas. Para ello habría que mejorar el proceso de inmovilización de las nanopartículas antes de su limpieza y calcinación. Probablemente, este soporte, SiC, debido a estudios previos [59] no tiene la capacidad de anclar a las partículas metálicas y es por ello que, tras el proceso de calcinación, al aportarle energía y las NPs no encontrarse ancladas al soporte tiendan a aglomerarse. Podemos decir, que este soporte no sería el adecuado para obtener un sistema catalítico eficiente ya que hay que evitar la aglomeración de las NPs metálicas ya que eso provoca que disminuya la superficie activa del catalizador y por tanto empeoren sus prestaciones catalíticas.

3.3 Experiencias de actividad catalítica

A causa de la pandemia por el Covid-19 no se pudieron realizar las experiencias de actividad catalítica de los dos catalizadores preparados, Au@Co/NB y Au@Co/SiC, objetivo principal del presente trabajo. Estas experiencias y la comparación de la actividad catalítica en reacciones de interés medioambiental como puede ser la oxidación de CO, quedan a la espera de ser realizadas en estudios posteriores. Además del estudio del tamaño y forma de las NPs de los sistemas catalíticos y del soporte tras reactividad mediante microscopia electronica.

Ante la imposibilidad de obtener resultados experimentales a tiempo, se ha realizado una revisión bibliográfica de trabajos similares con resultados esperados que se obtendrían.

3.3.1 Au/BN y Au-CuOx/BN [60]

Se estudia el sistema catalítico nanoestructurado de oro soportado en nitruro de boro (BN) usando CuO como aditivo. El catalizador fue preparado por impregnación incipiente usando una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para formar

el sistema CuO/BN. Se seca a 50 °C durante 12 horas y finalmente se calcina a 400 °C. Posteriormente el sistema catalítico Au-CuO/BN se forma por el método de deposición-precipitación. Las NPs formadas tienen tamaños medios de 2-6 nm.

Se prepararon a su vez sistemas catalíticos Au/BN también por el método deposición-precipitación para comparar los resultados.

La experiencia catalítica fue realizada en un reactor de cuarzo de lecho fijo tipo “U”. El gas de reacción estaba compuesto por: 1% CO, 20% O₂, 79% N₂. Los resultados obtenidos fueron los recogidos en la Fig. 27

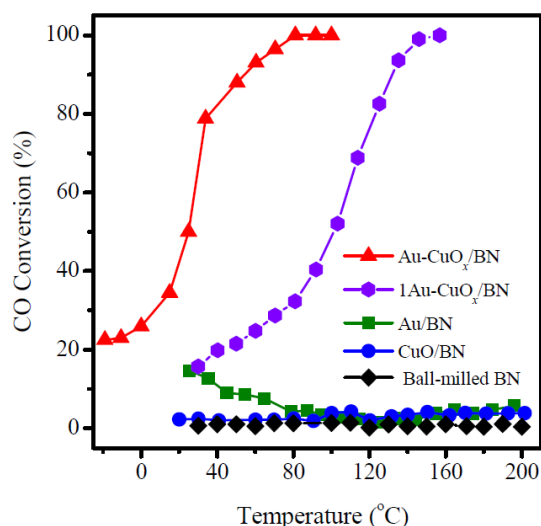
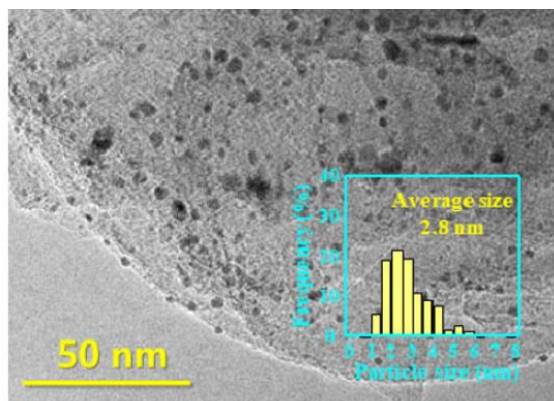


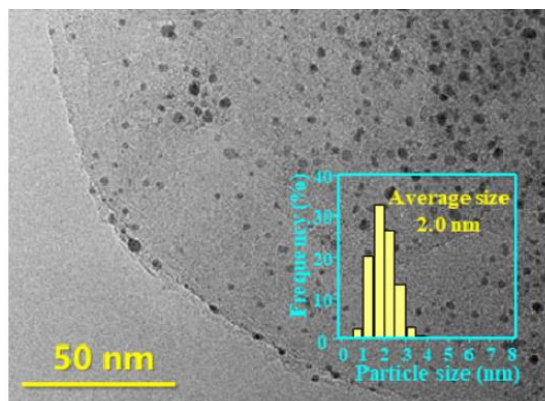
Figura 27: Curvas de conversión para los distintos sistemas catalíticos

El catalizador Au-CuO/BN presenta una excelente actividad en la oxidación de CO, donde se alcanza una conversión del 100% a una temperatura de aproximadamente 80 °C (Fig 27: Curva roja). Los grupos funcionales del soporte de BN han estabilizado el CuO, lo que ha permitido fijar e inmovilizar las NPs de Au al soporte.

El catalizador Au/BN sin embargo muestra una baja conversión de CO (Fig. 27: Curva verde), a medida que aumenta la temperatura de reacción disminuye el contenido de oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador, lo que disminuye la actividad catalítica [61]. Tras observar el catalizador por microscopía electrónica tras la reacción se percibe un claro aumento de tamaño de las NPs por aglomeración (ver Fig. 28-29), lo que significa la no correcta estabilización de las NPs en el soporte de NB, provocando a su vez una disminución en la actividad catalítica.

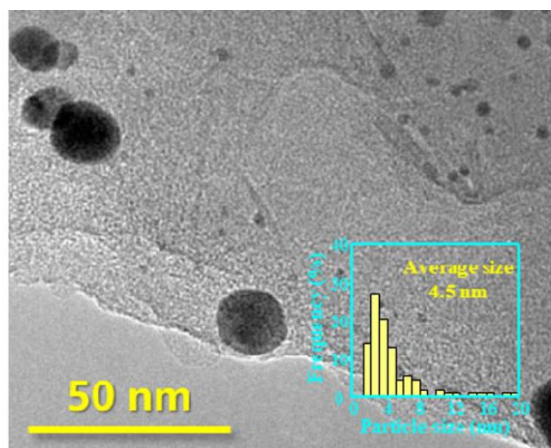


a)

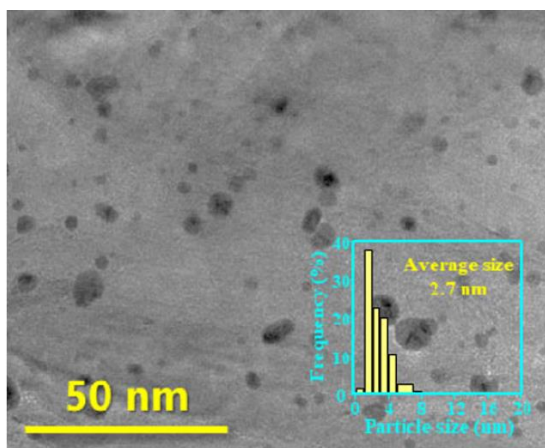


b)

Figura 28: Imagen TEM del sistema a) Au/BN y b) Au-CuO/BN [62]



a)



b)

Figura 29: Imagen TEM de las NPs tras la reacción para a) Au/BN y b) Au-CuO/BN [62]

Como se observa, el NB puede ser un excelente soporte para catalizadores si se consigue soportar y fijar adecuadamente las NPs metálicas en la superficie del material, con una elevada estabilidad térmica y química.

3.3.2 Pt/CeO₂ y Pt/SiC [59].

Se comparan los sistemas catalíticos de NPs de platino usando el soporte activo oxigenado CeO₂ y el soporte inerte SiC. El método empleado para formar ambos catalizadores es la deposición de partículas coloidales de Pt sobre el soporte.

El sistema Pt/SiC presenta una homogénea distribución sobre el soporte con un tamaño medio de partícula de 5 nm. Tras la deposición, se observa una disminución en el número de nanopartículas y un aumento de tamaño de ellas, lo que significa la aglomeración de las NPs tras los tratamientos térmicos de calcinación a 800 °C. Las partículas de Pt son inestables en la superficie del soporte de SiC, provocando un aumento del tamaño medio de

10 nm tras el tratamiento térmico.

En comparación con Pt/SiC, el sistema Pt/CeO₂ no sufre aglomeraciones de las NPs de Pt, el soporte CeO₂ tiene un papel importante en la estabilización de las NPs en presencia de ambientes oxidativos y a altas temperaturas de calcinación [62].

La experiencia catalítica se realiza en un reactor de cuarzo de lecho fijo de flujo continuo en forma de “U”, con un diámetro interno de 4 mm. El gas a reaccionar está compuesto por 1% de CO, 21 % de O₂ y el resto de nitrógeno. El flujo de gas fue de 42 mL/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 28.

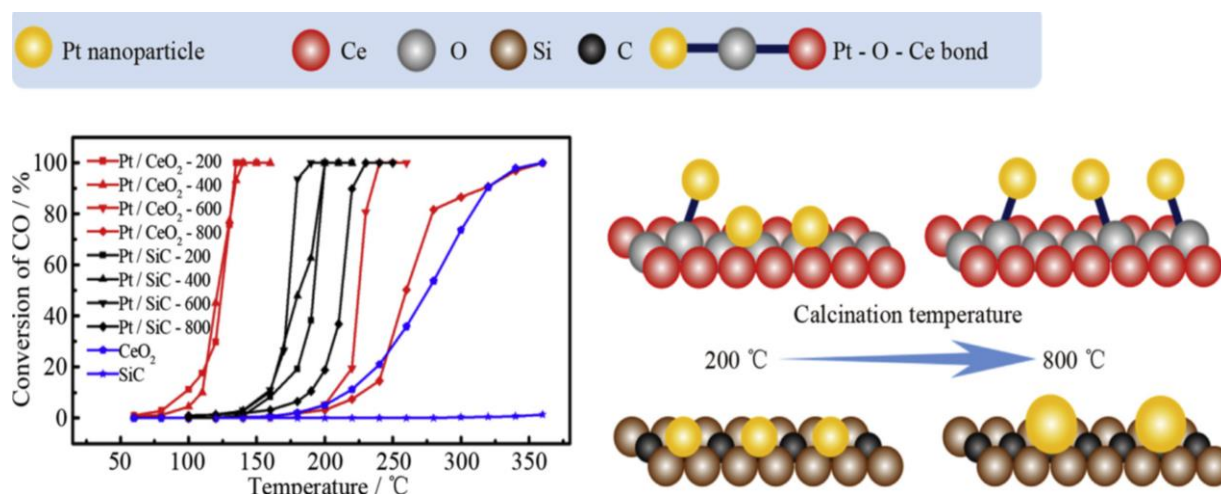


Figura 30: Conversión de CO para los soportes Pt/CeO₂ y Pt/SiC [61]

La conversión de CO total se alcanza a 350 °C para CeO₂ puro, mientras que el soporte SiC puro no presenta ninguna actividad a esas temperaturas. El Pt/CeO₂ presenta una conversión completa del CO a 135 °C, la interacción Pt-O-Ce resulta beneficiosa para la oxidación de CO, sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación del soporte, presenta menor actividad. El Pt/SiC presenta menor actividad catalítica que el soporte CeO₂, sin embargo, ante tratamientos de calcinación a mayor temperatura, el soporte SiC tiene una mayor estabilidad térmica, permitiendo que el catalizador mantenga actividad. A 800 °C Pt/CeO₂ se desactiva mientras que Pt/SiC tiene una conversión de CO total a 230 °C (ver Fig. 30).

De este estudio se obtiene que el SiC es un soporte inerte con una alta estabilidad térmica y química, pero que no presenta una correcta estabilización de las NPs soportadas. Tras el tratamiento térmico para eliminar los compuestos orgánicos del catalizador, las nanopartículas tienden a agregarse, al igual que se ha comprobado en este trabajo con el Au@Co/SiC en el apartado 3.2.2.

4 CONCLUSIONES

Motivación

El desarrollo de sistemas catalíticos nanoestructurados bimetalicos y la correlación de sus características fisico-químicas con su eficiencia catalítica constituyen hoy en día un tema de gran interés por sus potenciales aplicaciones en multitud de procesos químicos. Es conocido que los metales nobles son eficientes en una gran cantidad de reacciones de interés medioambiental. Sin embargo, el incremento en los últimos años del precio de estos metales nobles (Au, Pd, Pt, etc.), hace deseable diseñar sistemas catalíticos bimetalicos, lo que conllevaría una disminución en el coste global del sistema y mejora en cuanto a las propiedades del sistema frente a los monometalicos.

El objetivo que se ha perseguido en este trabajo ha sido el desarrollo de sistemas catalíticos basados en Au-Co que presenten buenas prestaciones catalíticas, así como el estudio de la correlación de estas prestaciones con sus características fisico-químicas, con objeto de profundizar y comprender los mecanismos subyacentes que las hacen posibles y que, eventualmente, permitirían su optimización futura para obtener sistemas más eficientes y de menor coste.

En relación al método de síntesis

Se seleccionó un método de síntesis de nanopartículas (en medio coloidal) que permitiese obtener nanopartículas de tamaño, forma y composición controlados, y que pudiese ser utilizado para sintetizar nanopartículas del metal noble oro con el metal de transición cobalto con estructuras *core-shell*.

El método de síntesis de nanopartículas empleado, basado en la reducción consecutiva de sales metálicas, nos ha permitido obtener nanopartículas bimetalicas. El método permite obtener nanopartículas con forma esférica, con una distribución de tamaños adecuada y un tamaño medio controlado (8 ± 2 nm). Para obtener las características deseadas se ajustan los parámetros experimentalmente. En general, durante el proceso de síntesis, las nanopartículas metálicas deben usar protectores para evitar su aglomeración.

En relación a la deposición

Estas nanopartículas necesitan ser depositadas en sólidos de elevada superficie específica para dar lugar a la formación de un sistema catalítico heterogéneo. El soporte elegido fue CSi y NB comercial. La deposición de las nanopartículas sobre el soporte se realizó mediante un método de impregnación por solución coloidal modificado. Este método simple nos ha permitido preparar los sistemas catalíticos, obteniendo una dispersión de la fase activa sin sufrir muchas aglomeraciones durante esta primera etapa. Un paso importante en el proceso de formación de los sistemas catalíticos es la calcinación posterior a la impregnación, ya que en esta etapa se procede a eliminar los protectores (tolueno y ácido oleico) que rodea a las nanopartículas en medio coloidal que evitan su aglomeración y aumento de tamaño. La calcinación, realizada en presencia de O₂ a 500 °C, ha permitido eliminar la materia orgánica presente en la solución protectora de los sistemas catalíticos.

En relación a la caracterización

Nuestro estudio se ha basado en la comparación de las propiedades físico-químicas de los sistemas catalíticos bimetálicos.

Los resultados obtenidos sobre las nanopartículas mediante el TEM nos han mostrado que el tamaño y morfología era la buscada. En relación a los sistemas catalíticos mediante SEM, hemos podido observar como el tamaño de las nanopartículas aumentaban ligeramente y se aglomeraban y que el soporte mantiene su morfología inicial. Se pretendía llevar a cabo más caracterizaciones del sistema catalítico con el objetivo de comparar resultados y realizar un completo estudio, sin embargo, no fue posible debido a las circunstancias recientes sobre la pandemia del Covid-19.

En relación a la experiencia de actividad catalítica.

La reacción del CO a baja temperatura no se pudo llevar a cabo por falta de tiempo debido a la pandemia del Covid-19. Queda a expensas de su realización. La reacción se iba a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 0.9 cm de diámetro interno en forma de “U”, en el que se introdujo el catalizador entre lana de cuarzo. Este reactor tubular de cuarzo se encuentra dentro de un horno de acero inoxidable, que lleva incorporado un termopar. Los reactivos, CO (1%) y O₂ (3%) en He se iban a introducir en el reactor utilizando controladores de flujo másico (Bronkhordt HiTec) con un flujo total de 30 ml/min. Las reacciones se iban a llevar a cabo desde 0 °C hasta 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y ser enfriadas luego en la misma mezcla gaseosa. Se ha completado la caracterización del sistema catalítico con un estudio bibliográfico relacionado con la reacción de oxidación de CO, previendo los resultados que se iban a obtener y comparando los resultados.

REFERENCIAS

- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom* de Sociedad Americana de Física en California, (1959), California.
- [2] <https://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [3] N. Taniguchi, *On the Basic Concept of Nanotechnology*, de *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, (1974), Tokyo.
- [4] I. Lozano, G. Loussouarn, S. Panhard, C. Collaudin, C. El Rawadi y G. Genain, *Eur J Dermatol*, (2016), 26, 144–154.
- [5] U. Welsch, *Histología*, Ed. Médica Panamericana, (2008), Alemania.
- [6] M. Mandelkern, J. G. Elias, D. Eden y D. M. Crothers, *Journal of Molecular Biology*, (1981), 152, 153-161.
- [7] https://www.nano.gov/sites/default/files/IWGN_rd.pdf.
- [8] J. I. Linares y B. Y. Moratilla, *Hidrógeno y Energía*, Ed. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas, (2007), España.
- [9] Z. Zhao, M. Yung y U. Ozkan, *Catal. Communications*, (2008), 9, 1465-1471.
- [10] C. Kwak, T. Park y D. Suh, *Chem. Engineering Science*, (2005), 60, 1211-1217.
- [11] H. Li, X. Yu, S. Tu, J. Yan y Z. Wang, *Appl. Catal. A: General*, (2010), 387, 215-223.
- [12] C. A. Callaghan, *Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*, (2006).
- [13] G. J. Hutchings, *J. Catal*, (1985), 96 (1), 292-295.
- [14] M. Haruta, T. Kobayashi y N. Yamada, *Chem. Lett*, (1987), 16 (2), 405-408.
- [15] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Ed. Wiley-VCH, (2004), Alemania.
- [16] A. D. Banadaki y A. Kajbafvala, *J. of Nanomaterials* (2014), 2, 1-28
- [17] P. de Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Ed. Wiley-VCH, (2009), Alemania.
- [18] R. Zanella, *Mundo Nano*, (2012), 5 (1), 72-76.
- [19] A. M. Muzafarov, E. Rebrov, *Polymer Science*, (2000), 42 (1). 55-77.
- [20] A. Gniewek, J.J. Ziolkowski, A.M. Trzeciak, L. Kepinski, *J. Catal.*, (2006), 239, 272.
- [21] H. Winnischofer, T.C.R. Rocha, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanch-et, *ASC Nano.*,

(2008), 2 (6), 1313.

[22] J.T.G. Overbeek, J.W. Goodwin, *Colloidal Dispersions*, Ed. Royal Society of Chemistry, (1981), Londres.

[23] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, (1950), 72, 4847.

[25] I.C. Chiang, Y.T. Chen, D.H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, (2009), 468, 237.

[26] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* (1998), 22, 1179.

[27] R.W.J. Scott, O.M. Wilson, S.K. Oh, E.A. Kenik, R.M Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 15583.

[28] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak y E. Grabowska, *Advances in Colloid and Interface Science*, (2015), 229, 80-107.

[29] A. Aguilar-Tapia y R. Zanella, *Mundo Nano*, (2017), 10 (17), 72-92.

[30] M. Valcárcel y A. López-Lorente, *Gold nanoparticles in analytical chemistry*, Ed. Elsevier, España.

[31] J. C. G. Martínez, *Real Sociedad Española de Química*, (2006) 102 (4), 23-29.

[32] H. Haruta, *Gold Bull.*, (2004) 37, 27-36.

[33] G.J. Hutchings, *Gold Bull.*, (2004) 37, 37.

[34] G.C. Bond, D.T. Thomson, *Gold Bull.*, 33 (2000) 41.

[35] A. Corma, P. Serna, *Science*, (2006), 313, 332.

[36] R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991), 66, 573.

[37] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.*, (2005) 236, 69.

[38] F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, F. Boccuzzi, G. Cruciani, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.*, (2009), 268, 122.

[39] D.W. Goodman, *Catal. Letters*, (2005), 99, 1.

[40] J. LeBars, U. Specht, J.S. Bradley, D.G. Blackmond, *Langmuir*, (1999) 15, 7621.

[41] . Jin, S. Egusa y N. Scherer, *J. Am. Chem. soc*, (2004), 126, 9900.

[42] D. Astruc, F. Lu y J. Aranzaes, *Chem. Int. Ed*, (2005) 44, 7852.

[43] R. Nishio, M. Sugiura y S. Kobayashi, *Org. Lett*, (2005), 7, 4831.

[44] H. Winnischofer, T. C. R. Rocha, W. C. Nunes, L.M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet, *ASC Nano.*, (2008), 2 (6), 1313-1316.

[45] G. Somorjai y Y. Borodko, *Catal. Lett*, (2001), 76, 1.

[46] N. Toshina y T. Yonezawa, *New J. Chem*, (1998), 22, 1179.

- [47] R. White, R. Luque, V. Budarin, J. Clark y D. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, (2009) 38, 481.
- [48] X. Shen, Y. Zheng, Y. Zhan, G. Cai y Y. Xiao, *Mater Lett*, (2007), 61 (26), 4766-4768.
- [49] K. Xi, Y. Wang, K. Jiang, J. Xie, Y. Zhou y H. Lu, *Journal of Rare Earths*, (2020), 38, 376-383.
- [50] J. Grant, C. Carrero, F. Goeltl, J. Venegas, P. Mueller, S. Burt, S. Specht, W. McDermott, A. Chieregato y I. Hermans, *Science*, (2016), 354, 1570-1573.
- [51] Y. Wang, L. Shi, W. Lu, Q. Sun, Z. Wang, C. Zhi y A. Lu, *ChemCatChem*, (2017), 9, 1363-1367.
- [52] A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki y T. Taketsugu, *Top. Catal.*, (2014), 57, 1032-1041.
- [53] A. E. Henkes y R. E. Schaak, *Chemistry of Materials*, (2007), 19 (17), 4234-4242
- [54] F. Ternero, *Sistemas catalíticos basados en nanopartículas mono y bimetalicas activos en procesos de interés medioambiental*, (2013), Universidad de Sevilla (Us).
- [55] https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf.
- [56] I. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*, Ed. Cambridge University Press, (1985), U.K.
- [57] P. Malet y A. Caballero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, (1988), 84, 2369-2375.
- [58] C. Murray, C. Kagan y M. Bawendi, *Annu. Rev. Mater Sci*, (2002), 30, 545.
- [59] K. Xi, Y. Wang, K. Jiang, J. Xie, Y. Zhou y H. Lu, *Journal of Rare Earths*, (2020), 38, 376-383.
- [60] W. Fan, H. Lei, W.-C. Li, L. Rao, Y. Wang y A.-H. Lu, *Chinese Journal of Catalysis*, (2020), 42, 388-395.
- [61] X. Xu, Q. Fu, X. Guo y X. Bao, *ACS Catal.*, (2013), 3, 1810-1818.
- [62] H. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlog y M. Wolf, *Angew Chem Int*, (2011), 50 (43), 10064.

